

1039330357

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 4 月 22 日 (22.04.2004)

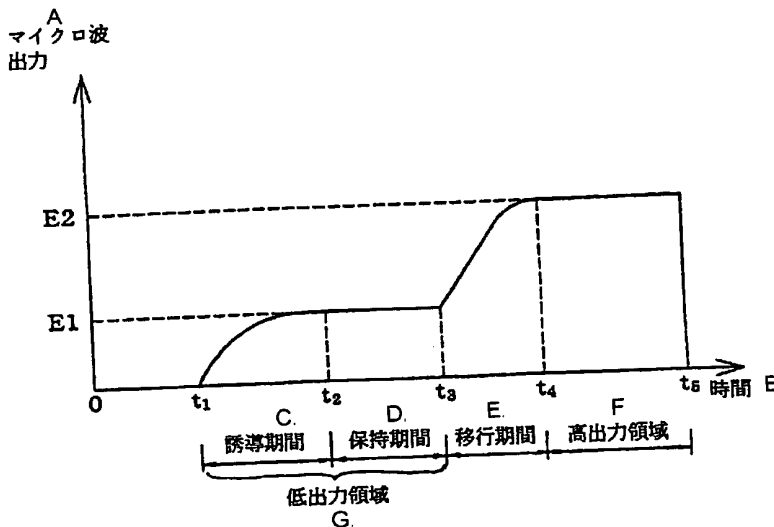
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/033753 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C23C 16/40, B32B 9/00, C08J 7/06, H05H 1/46
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012946
- (22) 国際出願日: 2003 年 10 月 9 日 (09.10.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-295908 2002 年 10 月 9 日 (09.10.2002) JP
特願2003-112136 2003 年 4 月 16 日 (16.04.2003) JP
特願2003-116301 2003 年 4 月 21 日 (21.04.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋製罐株式会社 (TOYO SEIKAN KAISHA, LTD.) [JP/JP]; 〒100-0011 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 並木 恒久 (NAMIKI, Tsunehisa) [JP/JP]; 〒240-0062 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町 2 2 番地 4 東洋製罐グループ総合研究所内 Kanagawa (JP). 家木 敏秀 (IEKI, Toshihide) [JP/JP]; 〒240-0062 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町 2 2 番地 4 東洋製罐グループ総合研究所内 Kanagawa (JP). 倉島 秀夫 (KURASHIMA, Hideo) [JP/JP]; 〒240-0062 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町 2 2 番地 4 東洋製罐グループ総合研究所内 Kanagawa (JP). 稲垣 肇 (INAGAKI, Hajime) [JP/JP]; 〒240-0062 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町 2 2 番地 4 東洋製罐グループ総合研究所内 Kanagawa (JP).
- [続葉有]

(54) Title: METHOD OF FORMING METAL OXIDE FILM AND MICROWAVE POWER SOURCE UNIT FOR USE IN THE METHOD

(54) 発明の名称: 金属酸化膜の形成方法及び該方法に用いるマイクロ波電源装置



A...MICROWAVE OUTPUT
B...TIME
C...INDUCTION PERIOD
D...RETENTION PERIOD
E...TRANSFER PERIOD
F...HIGH OUTPUT REGION
G...LOW OUTPUT REGION

(57) Abstract: A method of forming a metal oxide film in accordance with plasma CVD process, comprising performing glow discharge in a low output region so as to carry out reaction wherein the main reactant is an organometal, and thereafter performing glow discharge in a high output region so as to carry out reaction between the organometal and an oxidative gas, thereby obtaining a plastic substrate and, sequentially superimposed on the surface thereof, an organic layer and a metal oxide film. This method enables forming a thin film of excellent adherence, softness and flexibility on the surface of a substrate such as a plastic in accordance with plasma CVD process.

(57) 要約: 本発明のプラズマ CVD 法による金属酸化膜を形成する方法は、低出力領域でのグロー放電によって有機金属が主体とする反応を行った後、高出力領域でのグロー放電によって有機金属と酸化性ガスとの反応を行うことにより、プラスチック基体表面に、有機性層を介して金属酸化膜を形成する。この方法によれば、プラスチック等の基体の表面に、プラズマ CVD 法に

より、密着性及柔軟性、可撓性に優れた薄膜を形成することができる。

WO 2004/033753 A1



小林 亮 (KOBAYASHI,Akira) [JP/JP]; 〒240-0062 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町 2 2 番地 4 東洋製罐グループ総合研究所内 Kanagawa (JP). 山田 幸司 (YAMADA,Koji) [JP/JP]; 〒240-0062 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町 2 2 番地 4 東洋製罐グループ総合研究所内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 小野 尚純, 外(ONO,Hisazumi et al.); 〒105-0003 東京都港区西新橋 1 丁目 1 番 2 1 号 日本酒造会館 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,

SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

金属酸化膜の形成方法及び該方法に用いるマイクロ波電源装置

発明の属する分野

本発明は、プラスチック基体などの基体表面に金属酸化膜を形成する方法及び該方法に用いるマイクロ波電源装置に関するものである。

従来技術

従来、各種基体の特性を改善するために、基体表面に金属酸化膜を形成することが行われている。

例えば、包装材料の分野では、容器などのプラスチック基体に対して、プラズマCVD法などにより、金属酸化物膜を形成させることにより、ガス遮断性を向上させることが公知であり、既にケイ素酸化膜（ SiO_x ）を形成させることが知られている（例えば特許文献1～4参照）。

【特許文献1】

実開昭49-50563号公報

【特許文献2】

特開昭49-58171号公報

【特許文献3】

特開平5-345383号公報

【特許文献4】

特許第2526766号公報

しかしながら、ケイ素酸化膜に代表される従来公知の金属酸化膜は、柔軟性や可撓性にかけ、基体に対する密着性に乏しいという問題があった。特に基体がプラスチックである場合には、この傾向が強く、密着性が乏しい場合、耐水性に劣り、特に水と接触した場合に膜破断が生じやすく、例えば所望のガスバリヤー性を得られなかったり、生産性にも劣るという問題がある。

また、マイクロ波プラズマCVDにより金属酸化膜をプラスチック基体表面に形成する場合、局所的な過熱を生じ、プラスチック基体が変形してしまうという問題もあった。

発明の開示

従って、本発明の目的は、所定の基体、特にプラスチック基体表面に、密着性や柔軟性、可撓性に優れた金属酸化膜を形成する方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、マイクロ波プラズマCVDによりプラスチック基体表面に上記のような金属酸化膜を形成するに際し、局所的な過熱が有効に抑制され、プラスチック基体の変形が防止された金属酸化膜の形成方法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、上記の金属酸化膜の形成に有効に使用されるマイクロ波電源装置を提供することにある。

本発明によれば、プラズマCVD法により有機金属と酸化性ガスとを反応させて所定の基体表面にガス遮断性を有する金属酸化膜を形成する方法において、

低出力領域でのグロー放電によって有機金属が主体とする反応を行った後、高出力領域でのグロー放電によって有機金属と酸化性ガスとの反応を行うことを特徴とする金属酸化膜の形成方法が提供される。

本発明の金属酸化膜の形成方法においては、高出力でのグロー放電によりプラズマを発生させて有機金属と酸化性ガスとを反応させるに先立って、初期段階でグロー放電の出力を低出力で行い、有機金属を主体とする反応を行うことが重要な特徴である。即ち、このようにグロー放電出力を変化させて膜形成を行うと、金属酸化膜と基体表面との間に有機金属を主体とする反応によりカーボン量の多い有機性層が生成する。即ち、このような有機性層は可撓性に富み、基体表面に対しての密着性も良好であるため、例えば、有機金属として有機ケイ素化合物を用いてケイ素酸化膜をプラスチック基体表面に形成すれば、上記の有機性膜を介して、ガスバリアー性の良好な無機性に富んだ（C含量の少ない）層が形成されるため、膜破断等が有効に防止され、プラスチック基体のガスバリアー性を向上

させることが可能となる。

また、上記のグロー放電は、マイクロ波電界により発生させることができるが、このようなマイクロ波は断続発振させること、即ち、マイクロ波をパルス波としてプラズマ処理室に導入することが好ましい。マイクロ波を連続発振させると、プラズマ処理室内で局所的に高温部は発生し易く、基体が局所過熱され、変形等を生じ易くなるが、マイクロ波の断続発振により、局所的な高温部の発生が抑制され、基体の変形を有効に防止することができる。

さらに、断続発振されるマイクロ波の出力波形を、最大出力（ピーク出力）と発振時間との調整により、処理領域毎に変化させることが好ましい。例えば、可撓性に富んだ有機性層を形成する低出力領域においては、マイクロ波エネルギー（平均出力）を低出力に保持しながら、発振時間を短くし且つ最大出力を大きくすることにより、上記有機性層の形成を損なうことなく、プラズマの点火を早めることができる。また、無機性に富んだ高ガスバリアー性の層を形成する高出力領域においては、マイクロ波エネルギー（平均出力）を高出力に保持しながら、マイクロ波の発振時間を長くし、最大出力を小さくすることにより、過熱による基体の変形を有効に防止することができることとなる。

本発明によれば、また、電圧を印加してマイクロ波発生部を駆動するマイクロ波電源装置であって、

前記印加電圧のピーク出力を定める電圧値調整回路と、

前記印加電圧のON時間を定めるON時間調整回路と、

前記電圧値調整回路からの前記ピーク出力、及び／又は、前記ON時間調整回路からの前記ON時間にもとづいて、前記印加電圧の波形を形成する印加電圧制御回路と、

を有していることを特徴とするマイクロ波電源装置が提供される。

即ち、上記のマイクロ波電源装置によれば、マイクロ波発生部への印加電圧のON時間を調整するON時間調整回路だけでなく、その印加電圧のピーク出力（最大電圧値）を調整する電圧値調整回路を設けたため、それらON時間とピーク出力との双方をそれぞれ個別に調整できる。しかも、印加電圧制御回路が、電圧値

調整回路で調整されたピーク出力（電圧設定値）と、ON時間調整回路で調整されたON時間との双方にもとづいて、印加電圧の波形形成を行うため、それらピーク出力とON時間とを調整することにより、その印加電圧が与えられるマイクロ波発生部からのマイクロ波の出力を所望の波形に変化させることができる。従って、かかるマイクロ波電源装置を用いることにより、最大出力（ピーク出力）と発振時間（ON時間）との調整によって、マイクロ波の出力波形を、処理領域毎に望ましいパターンに変化させることができる。

本発明によれば、さらに、電圧を印加してマイクロ波発生部を駆動するマイクロ波電源装置であって、

前記印加電圧のピーク出力を定める電圧値調整回路と、

前記電圧値調整回路で定められた前記印加電圧の前記ピーク出力にもとづいて、前記印加電圧のON時間を定めるON時間調整回路と、

前記ON時間調整回路からの前記ON時間にもとづいて、前記印加電圧の波形を形成する印加電圧制御回路と、
を有していることを特徴とするマイクロ波電源装置が提供される。

かかるマイクロ波電源装置によれば、電圧値調整回路で印加電圧のピーク出力を調整することにより、このピーク出力の調整値に応じたON時間がON時間調整回路で調整・設定され、印加電圧制御回路でそのON時間にもとづいて印加電圧の波形が形成される。即ち、印加電圧は、調整されたピーク出力とON時間との双方を反映した波形に形成されるため、前述したマイクロ波の出力波形の調整を有効に行うことができ、密着性とガスバリアー性の双方を兼ね備えた金属酸化膜の形成に有効に利用される。

図面の説明

図1～図4は、グロー放電出力の低出力から高出力への変化のパターンの一例を示す図である。

図5は、マイクロ波エネルギーの出力変化を示す図である。

図6は、パルス波の波形の例を示す図である。

図 7 は、本発明に使用されるマイクロ波プラズマ処理装置の概略配置を示す図である。

図 8 は、図 7 の装置のプラズマ処理室の配置を示す図である。

図 9 は、本発明のマイクロ波電源装置の第 1 実施態様の構成を示すブロック図である。

図 10 は、図 9 のマイクロ波電源装置の具体的な回路構成を示す電気回路図である。

図 11 は、トリガ回路の内部構成を示す電気回路図である。

図 12 は、ツーロン回路における各部の電圧の関係を示すベクトル図である。

図 13 は、図 9 に示すマイクロ波電源装置の交流電源の波形を示す曲線グラフである。

図 14 は、図 9 に示すマイクロ波電源装置の電圧値調整回路で降圧された交流電源の波形を示す曲線グラフである。

図 15 は、図 10 に示すマイクロ波電源装置の SCR 位相制御部で交流電源が位相制御された波形を示す曲線グラフである。

図 16 は、図 15 に示す位相制御された交流電源が全波整流された波形を示す曲線グラフである。

図 17 は、ツーロン回路のパルストランスで発生する電圧 V_N の位相が進んでいる場合の、ツーロン回路における各部の電圧の関係を示すベクトル図 (a) と、この (a) に示す関係にあるときの、トリガの発生タイミングを示すグラフである。

図 18 は、ツーロン回路のパルストランスで発生する電圧 V_N の位相が遅れている場合の、ツーロン回路における各部の電圧の関係を示すベクトル図 (a) と、この (a) に示す関係にあるときの、トリガの発生タイミングを示すグラフである。

図 19 は、本発明のマイクロ波電源装置の第 2 実施態様の構成を示すブロック図である。

図 20 は、図 19 に示すインバータ回路部で断続制御された高周波電圧の波形を示す波形図である。

図 2 1 は、図 1 9 のマイクロ波電源装置の具体的な回路構成を示す電気回路図である。

図 2 2 は、図 2 1 に示す設定可変制御回路及びゲート駆動回路の具体的な構成を示すブロック図である。

図 2 3 は、図 2 2 に示すゲート駆動回路で、各構成部から出力される波形を示す波形図である。

図 2 4 は、パルス幅可変入力で ON 時間が短く設定されたときの印加電圧の波形を示す波形図である。

図 2 5 は、パルス幅可変入力で ON 時間が長く設定されたときの印加電圧の波形を示す波形図である。

発明を実施するための最良の形態

[基体]

本発明において、金属酸化膜を形成すべき基体としては、ガラス、各種金属等からなるものを使用することもできるが、最も好適には、プラスチック基体が使われる。このようなプラスチックとしては、それ自体公知の熱可塑性樹脂、例えば低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ 1-ブテン、ポリ 4-メチル-1-ペンテンあるいはエチレン、ピロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等の α -オレフィン同志のランダムあるいはブロック共重合体等のポリオレフィン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合体、エチレン・塩化ビニル共重合体等のエチレン・ビニル化合物共重合体、ポリスチレン、アクリロニトリル・スチレン共重合体、ABS、 α -メチルスチレン・スチレン共重合体等のスチレン系樹脂、ナイロン 6、ナイロン 6-6、ナイロン 6-10、ナイロン 11、ナイロン 12 等のポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等の熱可塑性ポリエステル、ポリフェニレンオキサイド等や、ポリ乳酸など生分解性樹脂、あるいはそれらの混合物のいずれかの樹脂を例示することが

できる。本発明においては、特に密着性とガスバリアー性との優れた金属酸化膜を形成することができるため、包装材料として使用される熱可塑性樹脂が最も好適であり、例えば、ポリオレフィンや熱可塑性ポリエステルが最適である。

これらの基体は、フィルム乃至シートの形で用いることができるし、またボトル、カップ、チューブ等の容器やその他の成形品の形で使用することができる。特に、ボトルとしては、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルから形成された二軸延伸ブロー成形ボトルが挙げられる。勿論、本発明は上記ポリエステルのカップや二軸延伸フィルムにも同様に適用することができる。

また、プラスチック基体は、前述した熱可塑性樹脂（好ましくはオレフィン系樹脂）を内外層とし、これらの内外層の間に酸素吸収性層を有するガスバリアー性の多層構造物であってもよく、このような多層構造物の内層及び／または外層表面に、ケイ素酸化膜等の金属酸化膜を形成することにより、酸素バリアー性を著しく向上させることができる。

[有機金属及び酸化性ガス]

本発明において、有機金属としては、有機ケイ素化合物が好適に使用されるが、酸化性ガスと反応して金属酸化物を形成するものであれば、有機ケイ素化合物に限定されるものではなく、例えばトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物、その他、有機チタン化合物など、種々のものを使用することができる。有機ケイ素化合物としては、ヘキサメチルジシラン、ビニルトリメチルシラン、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、ジエチルシラン、プロピルシラン、フェニルシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン等の有機シラン化合物、オクタメチルシクロテトラシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン等の有機シロキサン化合物等が使用される。また、これらの材料以外にも、アミノシラン、シラザンなどを用いることもできる。

上述した有機金属は、単独でも或いは2種以上の組合せでも用いることができ

る。また、上述した有機ケイ素化合物とともに、シラン (SiH_4) や四塩化ケイ素を併用することができる。

酸化性ガスとしては、酸素や NO_x が使用され、キャリアーガスとしては、アルゴンやヘリウムなどが使用される。

(金属酸化膜の形成)

本発明においては、上述した有機金属、酸化性ガス及びキャリアーガスを含む雰囲気中で、基体の表面に、プラズマCVD法により金属酸化膜を形成させる。

プラズマCVDとは、気体プラズマを利用して薄膜成長を行うものであり、本格的には、減圧下において原料ガスを含むガスを高電界による電氣的エネルギーで放電させ、分解させ、生成する物質を気相中或いは基板上での化学反応を経て、基板上に堆積させるプロセスから成る。

プラズマ状態は、グロー放電によって実現されるものであり、このグロー放電の方式によって、直流グロー放電を利用する方法、高周波グロー放電を利用する方法、マイクロ波放電を利用する方法などが知られている。

低温プラズマCVDは、

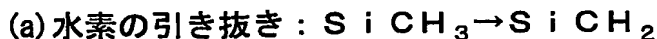
①高速電子によるガス分子の直接分解を利用しているため、生成エネルギーの大きな原料ガスを容易に解離できる、

②電子温度とガスイオン温度が異なり、電子温度は化学反応を遂行するのに必要なエネルギーを有する高温であるが、イオン温度は低温である熱的非平衡状態にあり、低温プロセスが可能となる、

③基板温度が低くても比較的均一なアモルファス膜を形成できる、
という利点を有するものであり、プラスチック基体にも容易に適用できるものである。

本発明においては、プラズマ発生のグロー放電を低出力で発生させ、次いで、高出力で発生させる。即ち、低出力でのグロー放電によって、有機金属を主体とする反応を行うことにより、可撓性の高い有機性層を基体表面に形成し、高出力でのグロー放電によって、有機金属と酸化性ガスとの反応により、この有機性膜上に金属酸化物の膜が生成する。

例えば、有機ケイ素酸化物を例にとって説明すると、次の反応経路を経てケイ素酸化膜を形成すると考えている。



即ち、従来公知のケイ素酸化膜は、高出力でグロー放電が実行されていたため、有機ケイ素化合物が(c)の段階まで一挙に反応してしまい、この結果、可撓性に乏しく、基体との密着性も低いものであった。しかるに、本発明では、高出力でのグロー放電に先立って低出力でグロー放電が行われるため、(a)の段階で生成した SiCH_2 ・ラジカル同士の反応が生じ、有機ケイ素化合物重合体が基体の界面近傍に生成し、この結果、基体表面には、このような重合体に由来するカーボン成分に富んだ有機性層が生成する。また、次に行われる高出力のグロー放電では、反応(c)が主体となり、高い密度のケイ素酸化密度の膜が得られ、優れたガス遮断性が発現するものである。

本発明において、上記低出力でのグロー放電は、一般に20乃至90Wの領域で行われる。この出力が上記範囲よりも低いと、前述した反応が有効に進行せず、有機性膜を生成することが困難となる。また、上記領域よりも高出力でグロー放電を行うと、前述した反応(c)まで一気に進行してしまい、可撓性に富んだ有機性膜を生成することが困難となってしまう。

また、高出力でのグロー放電は、一般に100W以上で行われる。

本発明において、上記のようなグロー放電は、高周波電界或いはマイクロ波電界で行われる。

本発明において、低出力から高出力へのグロー放電の出力変化の大まかなパターンは、図1乃至図4に示した。

即ち、図1及び図2では、低出力から高出力への出力変化を連続的に行った例である。この場合には、基体表面に有機性層が形成され、その上に金属酸化膜が形成されるが、その組成は連続的に変化する。また、図3は、段階的に出力変化を行った例であり、この場合、有機性層から金属酸化膜への変化は臨界的となる。

さらに、図4は、低出力から高出力に出力変化を行った後、高出力と低出力での出力変化を繰り返し行った例である。この場合には、有機性層と金属酸化膜とが交互に形成される。

本発明においては、基体表面上に形成される有機性層は、基体との良好な密着性を確保するため、例えばO、C及び金属元素（例えばSi）との3元素基準で、C元素濃度が15%以上であることが好ましく、その厚みは10nm以下であることが好適である。即ち、C元素濃度が上記よりも低いと、基体との密着性が低下する傾向がある。また、その厚みが上記よりも厚いと、ガスバリアー性を確保するために、有機性層上に形成される金属酸化膜の厚みを必要以上に厚くしなければならず、この結果、金属酸化膜の可撓性が損なわれ、膜破断を生じ易くなる傾向がある。従って、本発明では、図3に示す出力パターンで金属酸化膜の形成を行うことが最も好適である。尚、基体表面上での有機性層の生成は、例えば、X線光電子分光分析により確認することができ、上記のC元素濃度は、X線光電子分光分析により、各元素濃度を測定することにより算出することができる。

また、有機性層の厚みも含めた金属酸化膜全体の厚みは、100nm以下、特に50nm以下とすることが好ましい。上記で述べたように、金属酸化膜の厚みが過度に厚いと、可撓性が損なわれ、膜破断を生じやすくなってしまいうからである。

本発明においては、マイクロ波電界によるグロー放電によってプラズマ反応を行うことが好適であり、処理すべき基体が収容されたプラズマ処理室内に、マイクロ波を導入することにより、プラズマ反応を行う。本発明において採用するマイクロ波の出力パターンの代表例を、図5に示した。図5に示されているように、マイクロ波の導入を開始する（ t_1 ）と、誘導期間を経てプラズマ発光が生じ、一定の保持時間（ $t_2 \sim t_3$ ）でマイクロ波出力E1によるプラズマCVDによる膜形成（有機性層の形成）が行われる（低出力領域 $t_1 \sim t_3$ ）。このときのマイクロ波出力E1は、前述した低出力領域でのグロー放電出力に相当する。次いで、移行期間（ $t_3 \sim t_4$ ）を経て、高出力領域（ $t_4 \sim t_5$ ）でプラズマCVDによる膜形成（金属酸化膜の形成）が行われる。このときのマイクロ波出力

E2は、前述した低出力領域でのグロー放電出力に相当する。また、高出力領域での処理後、再び、低出力領域での処理を行うことも可能であり、この場合、膜表面に有機性層が形成されるため、その耐水性が高められる。

このようなマイクロ波によってプラズマCVDを行う場合、マイクロ波を、パルス波として断続的にプラズマ処理室に導入することが好ましい。パルス波の形状としては、たとえば、方形波、三角形波、半円形波など種々の波形が使用できる。

マイクロ波を連続出力してプラズマ処理室に導入するときには、プラズマ処理室内が局所的に過熱されやすく、基体の熱変形の原因となっていた。しかるに、マイクロ波をパルス波として断続的に導入すると、プラズマ処理室内の電界強度分布が均一になり、プラズマ処理室内の局所的な過熱を有効に防止できる。

また、本発明においては、前述したパルス波の発振時間（ON時間）と最大出力（ピーク出力）を変化させて調整することにより、パルス波のエネルギー（面積）を同じ（すなわち、プラズマ処理室に導入されるマイクロ波出力E1が同じ）に保持しながら、各処理領域に適した波形のパルス波のマイクロ波をプラズマ処理室に導入することができる。

たとえば、図6に示す三種のパルス波（a）～（c）のエネルギー（パルス波の面積；平均的な出力（W））は同じであるが、それぞれのパルス波の発振時間（ON時間）と最大出力はそれぞれ異なっており、マイクロ波出力が同じでも、パルス波の波形により、各処理領域での適性が異なっている。

例えば、低出力領域（ $t_1 \sim t_3$ ）では、発振時間（ON時間）が短く、最大出力が高いパルス波（c）が、プラズマの点火性の点で好適である。具体的には、パルス波の1周期が10ミリ秒である場合、発振時間が1.5ミリ秒以下、特に0.1ミリ秒～1ミリ秒が好ましく、最大出力は、発振時間使用する処理ガスの性質及びプラズマ処理室に導入するマイクロ波出力を考慮して適宜調整するが、通常、30W～1000Wが好ましく、これにより、プラズマの点火を早め（誘導期間の短縮）、基体との密着性を高めることができる。また、この低出力領域での保持期間（ $t_2 \sim t_3$ ）は、前述した厚みの有機性層が形成される程度の時間であり、通常、0.1～6秒程度である。

低出力領域後の移行期間（ $t_3 \sim t_4$ ）は、特に存在しなくともよいが、このような移行期間を設けることにより、有機性層からカーボン含量を徐々に少なくして金属酸化膜に移行させて金属酸化膜の密着性を一層高めることができる。この移行期間では、発振時間（ON時間）、最大出力が徐々に高められる。この移行期間は、通常、0.5秒～6秒が好ましい。

また、高出力領域（ $t_4 \sim t_5$ ）においては、発振時間を長くし、最大出力を低くしたパルス波が、発熱を抑えるという点で好適であり、たとえば、図6に示す三種のパルス波（a）～（c）では、（a）のパルス波が優れており、出力波形の1周期における発振時間は2ミリ秒以上であることが好適である。また最大出力（ピーク出力）は、使用する処理ガスの性質、及び基体の耐熱性等を考慮して適宜調整するが、たとえば、300W～1800Wが好ましい。

さらに、全領域にわたって、1周期におけるマイクロ波の停止時間は2ミリ秒～30ミリ秒であることが好ましい。このようにすると、プラズマ発光の残光（アフターグロー）が十分小さくなってから、次周期のマイクロ波が導入されるため、プラズマ処理室内の過熱防止を有効に行うことができるからである。

なお、導入するマイクロ波としては、処理用ガスに作用してグロー放電を生じさせることができれば、特に制限されないが、各国で工業的に使用が許可されている周波数のものを用いるのがよい。因みに日本では、2.45GHz、5.8GHz、22.125GHzのものが許可されている。

—処理装置—

本発明において、金属酸化膜の形成に用いる装置は、処理すべき基体を含むプラズマ処理室と、プラズマ処理室を減圧状態に保持するための排気系と、プラズマ処理室内に処理用ガスを導入するための処理用ガス導入系と、プラズマ処理室内にプラズマを発生させるための電磁波導入系とを含んでなる。

かかる装置の一例を、マイクロ波プラズマ処理装置を例にとりて、その概略配置を図7に示した。

図7において、プラズマ処理室101には、処理室101内の排気を行い減圧状態に保持するための真空ポンプ102が排気管103を介して接続されている。

また、マイクロ波発振器 104 がマイクロ波導入手段である導波管 105 を介して接続されている。

処理室 101 からのマイクロ波反射量を最少に調節するために、三本チューナ 106 を設けてもよい。但し、チューナ 106 では、強制的に反射量を少なくできるだけであり、プラズマ処理室 101 内を優れた共振系にすることはできない。なお、プラズマ処理室 101 を後述するよう図 8 のように構成することにより、プラズマ処理室 101 内を優れた共振系とすることができ、チューナ 106 などの調節手段を用いなくとも効率のよい処理が可能となる。

導波管 105 は、マイクロ波発振器 104 から発振されたマイクロ波を効率よく処理室 101 に伝達するものであり、使用するマイクロ波の波長に適したものを使用する。導波管の代わりに同軸ケーブルを使用することもできる。

マイクロ波発振器 104 には、マイクロ波をパルス波として断続的に発振でき、かつ、パルス波の波形を任意の形状に変更できる機能を有するものを使用する。パルス波の波形を任意の形状に変形するためには、後述する電源装置を採用したマイクロ波発振器を使用すればよい。

図 8 には、ボトルの内面にプラズマ処理膜を形成するために使用されるプラズマ処理室の概略断面の一例を示した。

プラズマ処理室 101 は、基台 110 に載設された中空のチャンバ 111 と、チャンバ 111 の上部に位置し、着脱可能な天蓋 112、及び処理対象であるボトル 113 を固定するボトル固定手段 114 により構成されている。また、チャンバ 111 の側面には、マイクロ波発振器 104 から発振されたマイクロ波をプラズマ処理室 101 に伝導するための導波管 105 が接続されている。

プラズマ処理室 101 は、いわゆるマイクロ波半同軸円筒共振系を形成している。すなわち、円筒形のチャンバ 111 によりプラズマ処理室 101 を形成するとともに、この軸上に導電性の処理用ガス供給部材 115 が、その端部が、天蓋 112 まで達しない状態で設けられている。

ボトル 113 は、ボトル固定手段 114 により口部 131 を把持され、チャンバ 111 の軸上に固定され、ボトル 113 の内部に、処理用ガス供給部材 115

が挿入され、この状態で、真空ポンプ１０２によりボトル１１３の内外部を真空にし、ボトル１１３中心部に挿入された処理用ガス供給部材１１５から処理用ガスを供給し、処理室１０１側面からマイクロ波を供給する。

処理室１０１の内部を減圧するため、チャンバ１１１とボトル固定手段１１４の間には、間隙１１６が設けられ、この間隙１１６は、基台１１０を通して排気管１０３（図８において省略）に通じている。同様に、ボトル１１３内部を減圧するため、ボトル固定手段１１４に設けられた排気口１４２も排気管１０３に通じている。

また、排気口１４２を覆うようにして、処理室１０１の外にマイクロ波が漏洩することを防止するマイクロ波封止部材１４３が設けられている。マイクロ波封止部材１４３としては、ボトル１１３内部の減圧工程を妨げないように気体を透過でき、かつマイクロ波を遮断できるもの、たとえば、ＳＵＳ、Ａｌ、Ｔｉ等よりなる金網等が使用できる。

尚、ボトル固定手段１１４は昇降可能なロッド（図示せず）に接続され、ボトル固定手段１１４にボトル１１３を着脱するときには、天蓋１１２を開き、このロッドを上昇させてボトル１１３（固定手段１１４）をチャンバ１１１の外側まで移動することができる。

処理用ガス供給部材１１５は、チャンバ１１１と同軸上であってボトル固定手段１１４を貫通し、ボトル１１３の内部に位置するように挿入され、所定の速度でガスを供給できるように、処理用ガス供給管１５２を介して処理ガス供給装置（図示せず）に接続されている。

処理用ガス供給部材１１５を形成する材料には、ＳＵＳ、Ａｌ、Ｔｉ等の金属が使用できる。たとえば、ボトル１１３内面に化学蒸着膜を形成する場合は、多孔質の金属を用いると、得られる薄膜層の均一性がよく柔軟性及び可撓性も向上でき、生産性も向上できるため好ましい。

処理用ガス供給部材１１５には、一又はそれ以上のガス放出用の穴が形成されているが、この穴の位置、大きさ、数は任意に設定できる。尚、処理用ガス供給部材１１５の表面には、プラズマ処理によりボトル１１３内面に形成される膜と同種の膜を、予め形成しておくこともできる。

上記のプラズマ処理室101を備えた処理装置を用いてのボトル113の内面への膜形成は、例えば、以下のようにして行われる。

まず、ボトル113の口部131をボトル固定手段114に把持する。このとき、天蓋112はチャンバ111から外されており、ボトル固定手段114は、ロッド（図示せず）によりチャンバ111内を上昇してチャンバ111の上部に位置している。

この状態において、ロッドを下降させてボトル固定手段114を所定位置に配置する。その後、天蓋112を閉じてチャンバ111内を密封して図8に示す状態とする。

続いて、真空ポンプ102を駆動して、ボトル113の内部を減圧状態にする。この際、ボトル113が外圧によって変形することを防止するため、ボトル外部のプラズマ処理室101を真空ポンプ102によって減圧状態にするのがよい。

ボトル113内の減圧の程度は、処理用ガスが導入され、マイクロ波が導入されたときにグロー放電が発生する程度であればよく、一般的には1～500Pa、特に、5～200Paの範囲に減圧することがプラズマ処理の効率化を図る点で好ましい。

一方、ボトル113外部のプラズマ処理室101内の減圧は、マイクロ波が導入されてもグロー放電が発生しないような減圧の程度、たとえば、1000～10000Paとする。

この減圧状態に達した後、処理用ガス供給部材115よりボトル113内に処理用ガスを供給する。

有機金属として有機ケイ素化合物を用いた場合を例にとると、有機ケイ素化合物の導入量は、処理すべき基材の表面積や、原料ガスの種類によっても相違するが、基材がプラスチック容器の場合には、容器1個当たり、ケイ素原料を標準状態で、0.5～50cc/min、特に1～10cc/min（以下単にsccmと記載することがある）の比較的少ない流量で供給するのが望ましい。

酸化性ガスの導入量は、ケイ素原料ガスの組成等によっても相違するが、一般に5～500sccm、特に、10～300sccmの比較的多い流量で供給す

るのが好ましい。

複数の処理用ガスの反応で薄膜形成を行う場合、一方の処理用ガスを過剰に供給することができる。たとえば、珪素酸化物膜の形成の場合、珪素源ガスに比して酸素ガスを過剰に供給することが好ましく、また窒化物形成の場合、金属源ガスに比して窒素あるいはアンモニアを過剰に供給することができる。

上記のようにして処理用ガスがボトル 113 の内部に供給された状態で、導波管 105 を通してプラズマ処理室 101 内にマイクロ波を導入する。このマイクロ波は、先に述べたように、処理領域毎で出力や波形調整されたパルス波であることが好ましく、このようなマイクロ波は、処理用ガスを高エネルギー状態にし、プラズマ状態にする。プラズマ化された処理用ガスは、ボトル 113 内面に作用し堆積することにより被覆膜を形成する。

処理時間は、プラズマ処理の安定性を図る上からは、一例として、ボトル 1 個当たり 1 秒以上の時間が必要であるが、少なくとも前述した厚みの膜が形成される限りにおいて、コスト面から短時間であることが好ましい。

プラズマ処理を行った後、処理用ガスの供給及びマイクロ波の導入を停止するとともに、排気管 103 を通して空気を徐々に導入して、ボトル 113 の内外を常圧に復帰させる。その後、天蓋 112 を外し、ボトル固定手段 114 を上昇させ、プラズマ処理されたボトルをプラズマ処理室 101 外に取り出す。

上述した装置において、ボトル固定手段 114 の上面 144 からマイクロ波封止部材 143 までの距離 (D) を、0 mm ~ 55 mm、特に 20 mm ~ 50 mm とすることが好ましい。距離 (D) をこの範囲にすることで、処理室 101 が優れた共振系を形成し、マイクロ波による電界強度分布が安定する。したがって、プラズマの発生も安定化し、導入されたマイクロ波エネルギーの利用効率が向上する。

また、マイクロ波封止部材 143 と、マイクロ波導入手段 105 の接続位置との距離 (H) は、処理用ガスの供給部材 115 上に形成される電界強度分布の節の部分、即ち、電界密度の低い部分の間隔を示している。従って、処理室 101

内で消費されずに導波管 5 を逆行する反射波を最少にし、導入したマイクロ波を効率よく処理用ガスのプラズマ化に利用するために、導入されるマイクロ波の波長に応じて、この距離 (H) を設定することが好ましい。例えば、周波数が 2.45 GHz であるマイクロ波を使用した場合、このマイクロ波の波長は、約 120 mm であり、距離 (H) は、48 mm, 108 mm, 168 mm 等が適当であることが、実験及びコンピュータプログラムによる解析によって判っている。このとき、マイクロ波封止部材 143 と処理用ガス供給部材先端 151 との距離 (L) は、マイクロ波による電界強度を全体的に高め且つ電界強度分布を安定化するために、前記距離 (D) に応じて、適当な長さに設定するのがよく、例えば、距離 (D) を 30 mm とした場合、安定したプラズマ発光が得られる距離 (L) の値は、 60 ± 10 mm, 120 ± 10 mm, 180 ± 10 mm 等である。

従って、ボトル 113 の内面全体に均一な厚みの膜を形成するためには、処理対象であるボトル 113 の形状、大きさ等に合わせて、ボトル底部 132 に近い位置に、処理用ガスの供給部材の先端部 151 が位置するように、上記の距離 (H)、(L) 等を選択することが好ましい。たとえば、一般的な、容量 500 mm のボトルの処理には、距離 (L) は、170 ~ 190 mm が好ましく、容量 350 mm のボトル容器の処理には、110 ~ 130 mm とすることが好ましい。

また、ボトル底部 132 から天蓋下面 121 までの距離 (S) は、5 mm ~ 150 mm、特に 30 mm ~ 100 mm であることが好ましい。この範囲にすることで、チャンバ 111 とマイクロ波との整合性を向上することができ、処理室 101 内の電界強度分布をより安定化できる。

さらに、処理室 101 の内径 (ϕ) は、40 mm ~ 150 mm、特に 65 mm ~ 120 mm であることが好ましい。処理室 101 の内径をこの範囲にすることにより、処理室 101 の中心への電界集中効果が発揮され、より効果的である。

—マイクロ波電源装置—

本発明においては、パルス波の波形を任意の形状に変形するために、前述したマイクロ波発振器 104 として、以下の電源装置を用いることが好ましい。このマイクロ波電源装置には、2 つの態様があり、各態様について説明する。

〔第一実施形態〕

まず、本発明の第一の実施形態にかかるマイクロ波電源装置の全体構成について、その回路構成を示すブロック図である図９に基づいて説明する。

図９に示すように、このマイクロ波電源装置１は、交流電源１１と、電圧値調整回路１２と、電圧値設定部１２－１と、印加電圧制御回路１３と、変圧回路１４と、整流回路１５と、駆動回路１６と、マイクロ波発生部１７と、フィードバック回路１８と、ＯＮ時間調整回路１９とを有している。

交流電源１１は、例えば２００〔Ｖ〕（又は１００〔Ｖ〕）の商用電源である。なお、同じ電圧の蓄電池を用いることもできる。この場合、平滑回路が不要である。

電圧値調整回路１２は、交流電源１１から供給されてきた電源電圧を、使用者の操作により任意の電圧値に調整して、印加電圧制御回路１３へ与えるための電圧可変回路であって、例えば、変圧トランスやスライダックなどを用いることができる。

また、外部信号により任意の電圧値に調整が可能である。例えば、低出力時には電圧を高く設定、高出力時には低く設定するように切り替えるのである。

電圧値設定部１２－１は、電圧値調整回路１２で調整された電圧の最大電圧値（ピーク電圧）を設定する。

印加電圧制御回路１３は、電圧値調整回路１２で定められた印加電圧の最大電圧値（ピーク電圧）と、ＯＮ時間調整回路１９で定められたＯＮ時間（電圧印加時間）とにもとづいて、マイクロ波発生部１７への印加電圧の波形を形成する。

変圧回路１４は、昇圧トランスを有しており、印加電圧制御回路１３から送られてきた電圧を昇圧する。

整流回路１５は、変圧回路１４で昇圧された高電圧を全波整流する。

駆動回路１６は、整流回路１５からの高電圧整流電圧をマイクロ波発生部１７に印加して、このマイクロ波発生部１７を駆動する。なお、本実施形態においては、マイクロ波発生部１７に印加される電圧を、印加電圧という。

マイクロ波発生部１７は、印加電圧の波形（最大電圧値やＯＮ時間）にもとづ

いてマイクロ波を発生するものであり、先に説明したように、波形調整されたパルス波としてマイクロ波を発振する。

フィードバック回路 18 は、整流回路 15 から受け取った電圧を ON 時間調整回路 19 へ送る。つまり、フィードバック回路 18 は、マイクロ波発生部 17 に印加される電圧と対応する電圧を ON 時間調整回路 19 へ送る。

ON 時間調整回路 19 は、マイクロ波発生部 17 に印加される印加電圧の ON 時間を定めるために、フィードバック回路 18 からの電圧にもとづいて、印加電圧制御回路 13 へ所定の信号（例えば、所定のタイミングがはかられたトリガ等）を送る（あるいは、印加電圧制御回路 13 を動作制御する）。

マイクロ波電源装置をこのような構成とすれば、マイクロ波発生部に印加される電圧を、電圧値調整回路で設定された電圧値や ON 時間調整回路で定められた ON 時間にもとづいて調整・制御できる。

したがって、マイクロ波発生部から放出されるマイクロ波の出力強度を変化させることができ、各処理領域に好適な波形のパルス波としてマイクロ波を発振することができ、バリヤー性と密着性との双方ともに優れた薄膜の形成が可能となる。

なお、図 9 においては、交流電源 11 からマイクロ波発生部 18 までの構成各部の配置順が、「交流電源 11」→「電圧値調整回路 12」→「印加電圧制御回路 13」→「変圧回路 14」→「整流回路 15」→「駆動回路 16」→「マイクロ波発生部 17」となっているが、このような配置順に限るものではなく、例えば、「交流電源 11」→「電圧値調整回路 12」→「変圧回路 14」→「印加電圧制御回路 13」→「整流回路 15」→「駆動回路 16」→「マイクロ波発生部 17」や、「交流電源 11」→「電圧値調整回路 12」→「変圧回路 14」→「整流回路 15」→「印加電圧制御回路 13」→「駆動回路 16」→「マイクロ波発生部 17」、あるいは、「交流電源 11」→「電圧値調整回路 12」→「印加電圧制御回路 13」→「整流回路 15」→「変圧回路 14」→「駆動回路 16」→「マイクロ波発生部 17」などのようにすることもできる。

ただし、それら交流電源 11 からマイクロ波発生部 17 までの構成各部の配置順は、マイクロ波発生部 17 からマイクロ波を発生させることが可能であり、か

つ、マイクロ波発生部 17 の印加電圧を調整することをも可能な構成とすることが必要である。

上述した図 9 に示されたマイクロ波電源装置の具体的な回路構成について、図 10 に基づいて説明する。

図 10 は、鉄トランス方式によりマイクロ波発生部（マグネトロン）に電圧を印加してマイクロ波を発生させる回路に、電圧値調整回路、フィードバック回路、ON 時間調整回路、印加電圧制御回路等を設けたマイクロ波電源装置の回路構成を示す電気回路図である。

図 10 に示すように、マイクロ波電源装置 1 は、交流電源 11 と、電圧値調整回路 12 と、電圧値設定部 12-1 と、SCR 位相制御部 13-1 と、高圧トランス 14-1 と、高圧整流器 15-1 と、ヒータトランス 16-1 と、マグネトロン 17-1 と、フィードバック部 18-1 と、トリガ形成回路 19-1 とを有している。

電圧値調整回路 12 は、交流電源 11 から送られてきた電源電圧を、任意の電圧値に変換可能とする機器（あるいは、装置、回路、デバイス等）であって、例えば、スライダック、トランス、自動可変スライダック（例えば、0V～5V の入力によって、入力電圧 200V を 0V から 220V に可変できるスライダック）などを用いることができる（スライダック方式、トランス方式）。

このため、電圧値設定部 12-1 は、印加電圧の最大電圧値（ピーク電圧）を調整する機能と、その調整された最大電圧値となるように印加電圧を形成する機能とを有している。

電圧値設定部 12-1 は、電圧値調整回路 12 で調整される電源電圧の最大電圧値（ピーク電圧）を設定する。

SCR 位相制御部（位相制御部）13-1 は、サイリスタを二つ組み合わせた回路（あるいは、トライアックを含んだ回路）によって構成されており、電圧値調整回路 12 から供給されてきた正弦波交流電圧の位相制御を行う。この位相制御については、後記で詳細に説明する。

高圧トランス 14-1 は、SCR 位相制御部 13-1 で位相制御された交流電

圧を昇圧する。

高圧整流器 15-1 は、高圧トランス 14-1 で昇圧された電圧を、全波整流して、マグネトロン 17-1 のアノードへ印加する。このように高圧整流器 15-1 から出力された電圧が、マグネトロン 17-1 に印加されて、このマグネトロン 17-1 が駆動することから、高圧整流器 15-1 は、駆動回路 17 としての機能を有している。

ヒータトランス 16-1 は、マグネトロン 17-1 のヒーター（図示せず）に電力を供給して、カソード（マグネトロン 17-1 の陰極フィラメント）を傍熱する。これにより、マグネトロン 17-1 は、電子の放出を容易に行える状態になる。

マグネトロン 17-1 は、高圧整流器 15-1 からの印加電圧のピーク電圧や ON 時間にもとづいて、マイクロ波を放出する。

このマグネトロン 17-1 の内部では、次のような現象が起こっている。

印加電圧が所定の電圧値（カットオフ電圧）に満たないときは、高抵抗でマイクロ波を発生しないが、カットオフ電圧以上のときは、低抵抗となり、カソードから照射された電子がアノードに到達し、他の回路（例えば、高圧回路や二次巻線など）とともに閉ループを形成して、アノードーカソード間にマグネトロン電流（アノード電流）を流す。このとき、マグネトロン 17-1 内に発生する電力は、ある変換効率をもってマイクロ波に変換されて放射される。

フィードバック部 18-1 は、マグネトロン 17-1 に印加される電圧と同値の電圧を高圧整流器 15-1 から受け取る。

なお、図 10 において、フィードバック部 18-1 は、高圧整流器 15-1 から電圧を受け取っているが、高圧整流器 15-1 に限るものではなく、例えば、マグネトロン 17-1 のアノード付近から電圧を受け取るようにしてもよい。

トリガ形成回路 19-1 は、図 11 に示すように、出力設定器 19-11 と、増幅器 19-12 と、ツェーロン回路 19-13 とを有している。

出力設定器 19-11 は、例えば、可変電圧源や可変コンデンサなどの電圧供給源を有しており、これら電圧供給源から出力される電圧の値を可変することで、マグネトロン 17-1 の印加電圧の ON 時間（ひいては、マグネトロン 17-1

に与えられる電力)を調整する。

増幅器 19-12 は、フィードバック部 18-1 から送られてきた一定値を示す電圧や、出力設定器 19-11 で設定された電圧値を増幅してツェーロン回路 19-13 へ与える。

ツェーロン回路 19-13 は、ダイオードブリッジ 19-14 と、トランス 19-15 と、コンデンサ 19-16 と、パルストランス 19-17 とを有している。

ダイオードブリッジ 19-14 は、四つのダイオード (D1, D2, D3, D4) によってブリッジを構成している。これら四つのダイオードは、P1 (D1 のカソードと D2 のカソードとの接続点), P2 (D2 のアノードと D3 のカソードとの接続点), P3 (D3 のアノードと D4 のアノードとの接続点), P4 (D4 のカソードと D1 のアノードとの接続点) でそれぞれ接続されている。

これら接続点のうち、P1-P3 間では、増幅器 19-12 からの電圧を受け取り、この電圧により、P2-P4 間に電圧 V_R (以下、「ベクトル V_R 」という) が発生する。

なお、本実施形態においては、ダイオードブリッジ 19-14 とコンデンサ 19-16 とを総称して「ON 時間調整部」という。

トランス 19-15 は、電源電圧を変圧し、この変圧された電圧を、ダイオードブリッジ 19-14 とコンデンサ 19-16 とに加える。これにより、ダイオードブリッジ 19-14 の P2-P4 間にはベクトル V_R が発生し、コンデンサ 19-16 には電圧 V_C (以下、「ベクトル V_C 」という) が、それぞれ発生する。

パルストランス (トリガ発生部) 19-17 は、トリガを発生して、SCR 位相制御部 13-1 へ与える。

このツェーロン回路 19-13 における構成各部の電圧の関係は、次のようになる。

ダイオードブリッジ 19-14 とコンデンサ 19-16 とは、トランス 19-15 に対して直列に接続されており、この直列接続されたダイオードブリッジ 19-14 とコンデンサ 19-16 との両端にトランス 19-15 の二次側電圧 V_S (以下、「ベクトル V_S 」という) が加わる。

そうすると、ダイオードブリッジ 19-14 にはベクトル V_R が、コンデンサ

19-16にはベクトル V_C がそれぞれ発生するが、これらは図12に示すように、位相が 90° ずれる（ベクトル V_R がベクトル V_C よりも 90° 遅れる）とともに、それらを合成するとベクトル V_S となる（ベクトル $V_R + \text{ベクトル} V_C = \text{ベクトル} V_S$ ）。

これに対し、パルストランス19-17は、ダイオードブリッジ19-14やコンデンサ19-16に対して並列に接続されており、さらに、パルストランス19-17の一端は、トランス19-15の二次側巻線のちょうど真中に接続されている。

このことから、パルストランス19-17に発生する電圧 V_N （以下、「ベクトル V_N 」という）は、その始点がベクトル V_S を二等分した点に位置する。

また、ベクトル V_R とベクトル V_C とは互いに 90° の位相差を有していることから、ベクトル V_R の始点がベクトル V_S の始点に位置し、ベクトル V_C の終点がベクトル V_S の終点に位置するようにすると、ベクトル V_R の終点とベクトル V_C の始点とが重なる点 P_{RC} は、ベクトル V_S を直径とする半円の円周上の何処かに位置する。

そして、パルストランス19-17に発生するベクトル V_N は、このベクトル V_N の終点が点 P_{RC} に位置する。

さらに、ベクトル V_R は、増幅器19-12からの電圧によってその値が変化するが、これにより、点 P_{RC} は、ベクトル V_S を直径とする半円の円周上を移動する。この移動に伴い、ベクトル V_N は、その大きさが一定で、かつ位相が 0° から 180° 近くまで変化する。

このとき、このパルストランス19-17から発生するトリガのタイミングは、ベクトル V_N の位相に従う。このため、ツーロン回路19-13は、出力設定器19-11で設定された電圧値や、フィードバック部18-1からの電圧値にもとづいて、トリガの発生タイミングを定めることができる。

そして、SCR位相制御部（位相制御部）13-1では、二つのサイリスタのゲートとカソードにそれぞれパルストランス19-17からのトリガを受けることにより、電圧値調整回路12からの交流電圧を位相制御することができる。

なお、図10においては、二つのサイリスタを用いているが、この二つのサイ

リスタに代えてトライアックを用いることもできる。

次に、上述したマイクロ波電源装置 1 において、印加電圧が調整・制御される様子について、図 13 を参照して説明する。

図 13 に示すように、交流電源 11 の電源電圧が、200 [V] の最大電圧（ピーク電圧）を示す交流正弦波電圧であるものとする。

この 200 [V] を示す電源電圧は、電圧値調整回路 12 で、その最大電圧が任意の電圧値に設定・調整される。例えば、電圧値設定部 12-1 で 180 [V] に設定されたとすると、200 [V] を示していた電源電圧は、図 14 に示すように、電圧値調整回路 12 で 180 [V] に調整される。

この電圧値調整回路 12 における電圧の調整は、成膜途中の各領域でそれぞれ異なった調整が可能である。例えば、低出力領域では 205 [V] に設定・調整し、高出力領域では 165 [V] に設定・調整することができる。

このように、電圧値調整回路 12 で電源電圧の電圧値を調整可能とすることで、マグネトロン 17-1 に印加される電圧のピーク電圧の調整が可能となる。

しかも、成膜過程において、低出力領域と高出力領域とで異なった電圧値の調整（印加電圧の最大電圧値（ピーク電圧）の調整）が可能となることから、マグネトロン 17-1 から発生するマイクロ波の出力についても、低出力領域と高出力領域とでそれぞれ異なった変化をさせることができる。

ただし、ここでは、電圧の調整は行わず、電圧値調整回路 12 の二次側電圧は、200 [V] の最大電圧値を示すものとする。

次いで、電圧値調整回路 12 からの交流電圧が、SCR 位相制御部 13-1 で位相制御されて、図 15 に示すような波形となる。

この位相制御された交流電圧が、高圧トランス 14-1 で昇圧され、高圧整流器 15-1 で全波整流されると、図 16 に示すように、位相制御された全波整流波形となる。

この位相制御された全波整流波形に形成された電圧（印加電圧）が、マグネトロン 17-1 のアノードに印加される。そして、ヒータトランス 16-1 でカソードが加熱されることで、マグネトロン 17-1 からマイクロ波が放出される。

ところで、マグネトロン 17-1 に印加される電圧と同値を示す電圧が、フィードバック部 18-1 を介して、高圧整流器 15-1 からトリガ形成回路 19-1 に取り込まれる。また、出力設定器 19-11 では、一定の ON 時間が設定されるものとする。

そして、これらフィードバック部 18-1 からの電圧と、出力設定器 19-11 からの電圧が、増幅器 19-12 で増幅され、ツェーロン回路 19-13 のダイオードブリッジ 19-14 に印加される。

この増幅された電圧の印加により、ダイオードブリッジ 19-14 のベクトル V_R が、その印加された電圧値に応じた値を示す。

ここで、ダイオードブリッジ 19-14 のベクトル V_R の絶対値がコンデンサ 19-16 のベクトル V_C の絶対値よりも大きくなったとすると（図 17 (a)）、トリガ形成回路 19-1 で発生するトリガは、パルスストロンス 19-17 のベクトル V_N の位相に応じて（ベクトル V_N が、ベクトル V_S の垂直二等分線のうちベクトル V_S の中点を起点とする上半分（図示せず）よりも進んでいるために）、電源電圧の示す正弦波形のピークを少し過ぎた時点で発生する（図 17 (b) 参照）。

このトリガが発生すると、SCR 位相制御部 13-1 が動作して、電圧値調整回路 12 からの電源電圧が位相制御される。

そして、昇圧、整流された印加電圧が、図 17 (b) に示すような波形に形成され、マグネトロン 17-1 へ与えられて、マイクロ波の出力が開始される。

なお、上記の説明においては、出力設定器 19-11 の設定を一定に保っていたが、この出力設定器 19-11 を調整することにより、同じ最大電圧における ON 時間の調整、ひいてはマグネトロン 17-1 に与えられる印加電圧の電力を調整できる。

一方、図 14 に示した様に、200 [V] の最大電圧値を示した交流電源 11 の電源電圧が、電圧値設定部 12-1 で少し低く設定されると（例えば、180 [V] に設定されると）、出力設定器 19-11 の設定値が一定である場合には、ツェーロン回路 19-13 のダイオードブリッジ 19-14 に印加される電圧も変化するため、そのダイオードブリッジ 19-14 のベクトル V_R も変化する。

この変化によりベクトル V_R の絶対値がコンデンサ19-16のベクトル V_C の絶対値よりも小さくなったとすると（図18（a））、トリガ形成回路19-1で発生するトリガは、パルストランス19-17のベクトル V_N の位相に応じて（ベクトル V_N が、ベクトル V_S の垂直二等分線のうちベクトル V_S の中点を起点とする上半分（図示せず）よりも遅れているために）、電源電圧の示す正弦波形のピークの少し手前の時点で発生する（図18（b）参照）。

このトリガが発生すると、SCR位相制御部13-1が動作して、電圧値設定部12-1からの電源電圧が位相制御される。

そして、昇圧、整流された印加電圧が、図18（b）に示すような波形に形成され、マグネトロン17-1へ与えられて、マイクロ波の出力が開始される。

ここで、図17（b）と図18（b）とを比較すると、フィードバックがある場合出力設定が一定なら、各トリガの発生タイミングはそれぞれ異なるものの、マグネトロン17-1に与えられる電力（各波形の斜線で示した部分の面積）は同じになる。

すなわち、電圧値設定部12-1で電源電圧が200[V]に設定されても、また、180[V]に設定されても、マグネトロン17-1に与えられる電力は一定である。

このことを言い換えると、出力設定を変えること以外に電圧値設定部12-1や電圧値調整回路12で電源電圧の最大電圧値を設定・調整することにより、マグネトロン17-1には、最大電圧が高くON時間の短い印加電圧（図17（b）のような波形）や、その逆に最大電圧値が低くON時間の長い印加電圧（図18（b）のような波形）を与えることが可能となる。

すなわち、低出力領域では、出力設定を低くして、さらに、電圧値設定部12-1で電源電圧を高くすることにより、ON時間がより短く、かつピーク出力の高いパルス印加電圧が得られる。また、高出力領域では、出力設定を高くして、さらに電圧値設定部12-1で電源電圧を低くすることにより、ON時間が長く、かつピーク出力の高いパルス印加電圧が得られる。

そして、このように調整された、マグネトロン17-1から放出されるマイクロ波出力により、密着性の良好な有機性層を介してガスバリヤー性の良好な金属

酸化膜を形成することができる。

以上述べたように、図 9 に示すマイクロ波電源装置は、電圧値設定部でのみ調整することで、マグネトロンに与えられる電力を一定に保ちつつ、最大電圧値が高く ON 時間の短い印加電圧や、平均的出力が大きく ON 時間の長い印加電圧を与えることができる。そして、電圧値設定部と出力設定部の双方を調整することで、マグネトロンに与えられる電圧の波形を所望の形に調整できる。

〔第二実施形態〕

次に、本発明のマイクロ波電源装置の第二の実施形態について、図 19 を参照して説明する。

図 19 は、本実施形態のマイクロ波電源装置の構成を示すブロック図である。

図 19 に示されたマイクロ波電源装置 1 は、図 9 の電源装置と比較して、印加電圧の変換方式が相違する。すなわち、図 9 のマイクロ波電源装置では、印加電圧の変換方式が鉄トランス方式であるのに対し、図 19 のマイクロ波電源装置 1 では、その変換方式がインバータ方式である。他の構成要素に関しては、図 19 と図 9 のものとは同様である。

したがって、図 19 において、図 9 と同様の構成部分については同一の符号を付して、その詳細な説明を省略する。

図 19 に示すように、このマイクロ波電源装置 1 は、交流電源 11 と、整流回路 15 と、平滑回路 20 と、インバータ回路部 21 と、変圧回路 14 と、倍電圧整流平滑回路 22 と、マイクロ波発生部 17 と、電圧値調整回路 23 と、ON 時間調整回路 24 と、インバータ駆動回路部 25 とを有している。

なお、本実施形態においては、インバータ回路部 21 とインバータ駆動回路部 25 とを合わせて「印加電圧制御回路 VC」という。

ここで、整流回路 15 は、交流電源 11 からの電源電圧を全波整流する。

平滑回路 20 は、コンデンサや抵抗、チョークコイルなどで構成されており、整流回路 15 で整流された電圧のリプル分を取り除く。

インバータ回路部 21 は、スイッチング素子 21-1 を有しており、平滑回路 20 からの電圧を、インバータ駆動回路部 25 からの印加電圧調整波にしたがっ

て、断続制御した高周波電圧（通常、インバータ周波数は、20kHz以上）を発生させる。

このインバータ回路部21で断続制御された波形を、図20に示す。

図20に示すように、インバータ回路部21で生成される波形のうち、高周波電圧が発生している時間を「ON時間」といい、また、高周波電圧が発生していない時間を「OFF時間」という。

そして、ON時間で発生している高周波電圧が各パルスとして断続的に発生している。

なお、インバータ回路部21で発生する断続制御された高周波電圧のON時間の長さ、OFF時間の長さ、ON時間における高周波電圧の周波数は、インバータ駆動回路25によって制御される。

変圧回路14は、昇圧トランスなどで構成されており、インバータ回路部21からの高周波電圧を昇圧する。

なお、この変圧回路14の二次側には、例えば高圧巻線や陰極加熱用巻線などを設けることができる（高圧巻線や陰極加熱用巻線については、図示せず）。

倍電圧整流平滑回路22は、高圧コンデンサや高圧ダイオードなどを有している。

これらのうち、高圧コンデンサは、インバータ回路部21のスイッチング素子21-1のOFF時間に変圧回路14の二次側高圧巻線に現れる逆方向高電圧によって充電される。

この高圧コンデンサに充電された電圧は、スイッチング素子21-1のON時間に変圧回路14の二次側高圧巻線に現れる高電圧に直列に付加されて、マイクロ波発生部（例えば、マグネトロン等）17の陽極に印加される。

電圧値調整回路23は、印加電圧の電圧設定値（ピーク電圧値）を外部から入力する。また、電圧値調整回路23は、マイクロ波発生部17に印加される電圧を倍電圧整流回路22から受け取ることもできる。つまり、電圧値調整回路23は、それら外部入力したピーク電圧値（又は、倍電圧整流回路22からの印加電圧のピーク電圧）を、その印加電圧のピーク電圧として定める。

ON時間調整回路24は、印加電圧のON時間を外部から入力する。つまり、

ON時間調整回路24は、その外部入力したON時間を、その印加電圧のON時間として定める。

インバータ駆動回路部25は、電圧値調整回路23で入力された印加電圧の電圧設定値や、ON時間調整回路24で入力された印加電圧のON時間にもとづいて、印加電圧の波形を調整するための信号（印加電圧調整信号）を形成し、この印加電圧調整信号にしたがって、インバータ回路部21のスイッチング素子21-1を駆動制御する。

マイクロ波電源装置をこのような構成とすれば、電圧値調整回路で設定された印加電圧の電圧設定値（ピーク電圧）やON時間調整回路で設定された印加電圧のON時間にもとづいて、マイクロ波発生部から放出されるマイクロ波の出力強度を変化させることができる。

したがって、印加電圧のピーク電圧やON時間を適切な値に設定することで、成膜過程での各領域（低出力領域、高出力領域）に応じた波形のパルス波としてマイクロ波をマイクロ波発生部に出力させることができる。

次に、図19のマイクロ波電源装置1の具体的な回路構成について、図21を参照して説明する。

図21に示すように、このマイクロ波電源装置1は、三相交流電源11-1と、三相整流器15-2と、平滑回路20と、ハーフブリッジインバータ21-1と、トランス14-2と、倍電圧整流平滑回路22と、マグネトロン17-1と、出力可変入力23-1と、パルス幅可変入力24-1と、設定可変制御回路25-1と、ゲート駆動回路25-2とを有している。

三相整流器15-2は、三相交流電源11-1からの三相交流電圧を直流電圧に変換する。

なお、図21においては、電源に三相交流電源11-1を使用しているが、三相交流電源に限るものではなく、例えば、二相交流電源であってもよい。

ハーフブリッジインバータ21-1には、スイッチング素子としてのトランジスタ21-11（例えば、絶縁ゲートバイポーラトランジスタ（IGBT）、バイポーラジャンクショントランジスタ（BJT）、MOS電界効果トランジスタ

(MOSFET) など) と、ダイオード 21-12 と、コンデンサ 21-13 が設けられている。

トランジスタ 21-11 は、ゲートがゲート駆動回路 25-2 に接続されており、このゲート駆動回路 25-2 の駆動制御により、平滑回路 20 からの直流電圧を断続的な高周波電圧 (図 20) に変換する。この変換された断続的な高周波電圧は、トランス 14-2 の一次側巻線に印加される。

なお、本実施形態においては、トランジスタ 21-11 を二つ (トランジスタ 21-11a 及びトランジスタ 21-11b) を備えている。

トランス (インバータトランス) 14-2 は、ハーフブリッジインバータ 21-1 からの高周波電圧を昇圧し、高周波高圧電圧として倍電圧整流平滑回路 22 に与える。

倍電圧整流平滑回路 22 は、高圧コンデンサ 22-1 と高圧ダイオード 22-2 とを有しており、インバータ回路 21 のスイッチング素子の OFF 時間にトランス 14-2 の二次側高圧巻線に現れる逆方向高電圧により高圧コンデンサ 22-1 を充電する。そして、この高圧コンデンサ 22-1 に充電された電圧を、スイッチング素子の ON 時間に二次側高圧巻線に現れる高電圧に直列に付加して、マグネトロン 17-1 のアノードに印加する。

出力可変入力 23-1 は、マグネトロン 17-1 に印加される電圧のピーク電圧値 (電圧設定値) を調整するために設けられた可変器 (例えば、可変抵抗器、外部制御信号など) であって、そのピーク電圧の調整値を示す信号 (出力コントロール信号) を設定可変制御回路 25-1 へ送る。

パルス幅可変入力 24-1 は、マグネトロン 17-1 に印加される電圧のパルス幅 (ON 時間) を調整するために設けられた可変器 (例えば、可変抵抗器、外部制御信号など) であって、そのパルス幅の調整値を示す信号 (発振時間コントロール信号) を設定可変制御回路 25-1 へ送る。

設定可変制御回路 (設定可変制御部) 25-1 は、出力可変入力 23-1 からの電圧設定値や、パルス幅可変入力 24-1 からの ON 時間設定値を受け取って、ゲート駆動回路 25-2 へ送る。

具体的には、設定可変制御回路 25-1 は、図 14 に示す様に、ノコギリ波発

生器 25-11 と、比較器 E 25-12 と、過電流検出 25-13 と、発振停止回路 25-14 と、発振許可信号入力 25-15 と、ヒータ用タイマ 25-16 とを有している。

ノコギリ波発生器 25-11 は、所定のサイクルタイムでのこぎり波を発生する。

比較器 E 25-12 は、ノコギリ波発生器 25-11 から入力したのこぎり波を、パルス幅可変入力 24-1 から入力したパルス幅調整値（発振時間コントロール信号）にもとづいて PWM（Pulse Width Modulation：パルス幅変調）を行い、この波形（発振停止信号）を発振停止回路 25-14 へ送る。

過電流検出 25-13 は、マグネトロン 17-1 に印加される電圧（印加電圧）を倍電圧整流平滑回路 22 から受け取り、この受け取った印加電圧が過電流か否かを判断し、この判断の結果（過電流検出信号）を発振停止回路 25-14 へ送る。

発振停止回路 25-14 は、出力可変入力 23-1 から入力した出力コントロール信号を第二比較器 A 25-24a 及び第二比較器 B 25-24b へ送る。

また、発振停止回路 25-14 は、比較器 E 25-12 からの発振停止信号が“0”を示すときは、出力コントロール信号を強制的に 0 [V] にする。

なお、発振停止信号 25-17 には、比較器 E 25-12 から入力した PWM の行われたのこぎり波の他、過電流検出 25-13 から入力した過電流検出信号、発振許可信号入力 25-15 から入力した発振許可信号、ヒータ用タイマ 25-16 から入力した信号などが含まれる。

ゲート駆動回路（スイッチング素子駆動部）25-2 は、設定可変制御回路 25-1 からの出力コントロール信号にもとづいて、ハーフブリッジインバータ 21-1 のトランジスタ（IGBT）21-11 を駆動する。また、ゲート駆動回路 25-2 は、設定可変制御回路 25-1 から出力コントロール信号が送られてこないときは、トランジスタ（IGBT）21-11 の駆動は行わない。

なお、本実施形態においては、設定可変制御回路 25-1 とゲート駆動回路 25-2 とを総称して「インバータ駆動回路部 25」という。

ここで、ゲート駆動回路 25-2 は、具体的には、図 22 に示す様に、三角波

発生器 25-21 と、第一比較器 A 25-22 a と、第一比較器 B 25-22 b と、ノコギリ波整形器 A 25-23 a と、ノコギリ波整形器 B 25-23 b と、第二比較器 A 25-24 a と、第二比較器 B 25-24 b と、I G B T ドライバ A 25-25 a と、I G B T ドライバ B 25-25 b とを有している。

三角波発生器 25-21 は、三角波（波形 A）を発生する（図 23（a））。

第一比較器 A 25-22 a は、三角波発生器 25-21 で発生した三角波と所定の閾値（比較電圧 A）とを比較し（比較 A）、その三角波が閾値以下の値を示しているときに、方形波（波形 B）を発生する（図 23（b））。

第一比較器 B 25-22 b は、三角波発生器 25-21 で発生した三角波と閾値（比較電圧 A よりも低い値に設定された比較電圧 B）とを比較し（比較 B）、その三角波が閾値以上の値を示しているときに、方形波（波形 C）を発生する（図 23（c））。

ノコギリ波整形器 A 25-23 a は、第一比較器 A 25-22 a で発生した方形波に、ノコギリ波を整形して出力する（波形 D、図 23（d））。

ノコギリ波整形器 B 25-23 b は、第一比較器 B 25-22 b で発生した方形波に、ノコギリ波を整形して出力する（波形 E、図 23（e））。

第二比較器 A 25-24 a は、ノコギリ波整形器 A 25-23 a でノコギリ波が整形された方形波（波形 D）と、発振停止回路 25-14 から入力した出力コントロール信号の示す電圧値（出力コントロール電圧）とを比較し、その波形 D がその出力コントロール電圧以下の値を示すときに、方形波（波形 F）を発生する（図 23（f））。

第二比較器 B 25-24 b は、ノコギリ波整形器 B 25-23 b でノコギリ波が整形された方形波（波形 E）と、発振停止回路 25-14 から入力した出力コントロール信号の示す電圧値（出力コントロール電圧）とを比較し、その波形 E がその出力コントロール電圧以下の値を示すときに、方形波（波形 G）を発生する（図 23（g））。

I G B T ドライバ A 25-25 a は、第二比較器 A 25-24 a からの方形波（波形 F）にしたがって、ハーフブリッジインバータ 21-1 のトランジスタ（I G B T）21-11 a を駆動する。

I G B TドライバB 2 5-2 5 bは、第二比較器B 2 5-2 4 bからの方形波(波形G)にしたがって、ハーフブリッジインバータ2 1-1のトランジスタ(I G B T) 2 1-1 1 bを駆動する。

これらトランジスタ(I G B T) 2 1-1 1 a及びトランジスタ(I G B T) 2 1-1 1 bが駆動してインバータトランス1 4-2に与えられる電圧は、図2 3 (h) のようになる。

なお、第一比較器A 2 5-2 2 aの比較電圧Aは、第一比較器B 2 5-2 2 bの比較電圧Bよりも若干高い値に設定されている。このため、波形Bの立ち上がり時と波形Cの立ち下がり時(あるいは、波形Bの立ち下がり時と波形Cの立ち上がり時)には、それぞれ「ずれL」が生じる。そして、この「ずれL」が生じることにより、第二比較器A 2 5-2 4 aから出力される波形Fと第二比較器B 2 5-2 4 bから出力される波形Gとの間には「隙間S」ができる。

つまり、I G B TドライバA 2 5-2 5 aを動作させる波形FとI G B TドライバB 2 5-2 5 bを動作させる波形Gとは、それぞれ波形の形成時が異なり、かつ、波形Fと波形Gとの間に「隙間S」がある。このことから、ハーフブリッジインバータ2 0-1のI G B T 2 1-1 1 aとI G B T 2 1-1 1 bとは、それぞれ同時にONすることはない。

また、図2 3 (a) ~ (h) に示す波形の制御は、設定可変制御回路2 5-1の発振停止回路2 5-1 4から第二比較器A 2 5-2 4 a及び第二比較器B 2 5-2 4 bへ、それぞれ出力コントロール信号が送られたときに行われる制御である。

これに対し、出力コントロール信号が発振停止回路2 5-1 4から第二比較器A 2 5-2 4 a及び第二比較器B 2 5-2 4 bへ送られない場合(設定可変制御回路2 5-1の比較器E 2 5-1 2から発振停止回路2 5-1 4へ送られる発振停止信号2 5-1 7が“0”を示す場合)は、第二比較器A 2 5-2 4 aからI G B TドライバA 2 5-2 5 aへの波形Fと、第二比較器B 2 5-2 4 bからI G B TドライバB 2 5-2 5 bへの波形Gとがともに0 [V] となるため、I G B T 2 0-1 1からは波形が出力されず、これにより、マグネトロン1 7-

1からマイクロ波は発生しない。

このように、発振停止回路25-14から第二比較器A25-24a及び第二比較器B25-24bへ、出力コントロール信号を送ることにより、印加電圧のピーク電圧を調整できるとともに、出力コントロール信号を送る時間(ON時間)と送らない時間(OFF時間)とをつくることにより、断続的なマイクロ波の発生を可能としている。

つまり、出力可変入力23-1で入力された電圧設定値によって、IGBT20-11から出力される印加電圧のピーク電圧を調整できる。また、パルス幅可変入力24-1で入力されたパルス幅設定値によって、IGBT20-11から出力される印加電圧のON時間を調整できる。

これらのうち、パルス幅可変入力24-1で入力されたパルス幅設定値によって印加電圧のON時間を調整するときの印加電圧の波形の形成は、図24、図25に示すように行われる。

例えば、パルス幅可変入力24-1においてON時間が短く設定されたときは、図24に示すように、OFF時間が長く、ON時間が短くなる。

一方、パルス幅可変入力24-1においてON時間が長く設定されたときは、図25に示すように、OFF時間が短く、ON時間が長くなる。両者において、出力可変入力を変化させると、電圧の高さが変化する。

なお、図24又は図25のパルス波においては、ハーフブリッジインバータ21-1のトランジスタ21-11から高周波が出力されている。このため、図24又は図25に示す波形は、高周波で形成されたパルス波が断続的に出力されていることを示すものである。

これらにより、平滑回路20からハーフブリッジインバータ21-1へ送られてきた直流電圧は、トランジスタ21-11のON・OFF制御により、出力可変入力23-1で入力された電圧設定値、パルス幅可変入力24-1で入力されたパルス幅(ON時間)、ゲート駆動回路(出力・パルス幅制御回路)25-2で入力された印加電圧の電圧値に応じた波形に形成された高周波に変換される。

以上のように、上述した図9や図19のマイクロ波電源装置によれば、電圧値

調整回路で設定された電圧設定値と、ON時間調整回路で設定されたON時間とのそれぞれにもとづいて、印加電圧の波形を形成できるため、それら電圧設定値やON時間的一方又は双方を調整して、マイクロ波発生部から放出されるマイクロ波の出力を制御できる。したがって、成膜の初期段階（低出力領域）では、電圧設定値を高くしつつON時間を短くし、その後の高出力段階（高出力領域）では、電圧設定値を高くしつつON時間を長くすることで、良好な特性（バリアー性や密着性）を有する薄膜の形成が可能となる。

また、マイクロ波の出力強度を高くしつつ、印加電圧のON時間を短くできるため、プロセスチャンバー内のプラズマの発光性の向上を図ることができる。

さらに、初期段階におけるON時間の短縮化にともない、高出力段階における高出力時間の短縮化も図れるため、プラズマCVDによる薄膜形成全体に要する時間の短縮が可能となる。

実施例

以下の実験例において、PETボトルの内面に形成されたケイ素酸化膜のガスバリアー性及び密着性の評価、及び膜中の有機性層の厚みの測定は、以下のように行なった。

1. ガスバリアー性

内面にケイ素酸化膜が形成されたPETボトルについて、酸素透過率測定装置（モダンコントロール社製、OX-TRAN）を用いて、37℃、100%RHにおける酸素透過量を測定し、ケイ素酸化膜が形成されていないPETボトルの酸素透過量に対する値をガスバリアー性として示した。即ち、この値が小さいほど、ガスバリアー性が向上していることを意味する。

2. 密着性（耐水性）

内面にケイ素酸化膜が形成されたPETボトルに無酸素水を満注充填し、キャッピング後37℃の空気環境に保存し、3週間後、ボトル内の水の酸素濃度を測定し、ケイ素酸化膜が形成されていないPETボトルによるボトル内の酸素濃度に対する値を耐水性として示した。即ち、この値が小さいほど、ガスバリアー性

が向上し、耐水性・密着性が優れていることを意味する。

3. 有機性層の厚み

内面にケイ素酸化膜が形成されたPETボトルの胴部の内面について、PHI社製のX線光電子分光装置 (Quantum 2000) により、膜の深さ方向のケイ素、酸素及び炭素の組成分布を測定し、炭素元素濃度が15%以上、且つケイ素元素濃度が10%以上の領域の厚みを有機性層の厚みとして示した。

(実施例1)

図9に示すマイクロ波電源装置を備え、且つ図8に示す構造のプラズマ処理室を備えたプラズマ処理装置を使用し、且つ処理用ガスとして、ヘキサメチルジシロキサン (HMDSO) 及び酸素を使用し、内容積520mlのPETボトルの内面に、下記条件でマイクロ波をプラズマ処理室に導入してケイ素酸化膜を形成した。

低出力領域 (t1 ~ t3) : 2秒
誘導期間 (t1) : 0.5秒
マイクロ波出力E1 : 50W
最大出力 (ピーク出力) : 200W

マイクロ波発振時間 (ON時間) : 0.9ミリ秒 / 1周期
移行期間 (t3 ~ t4) : 3秒
高出力領域 (t4 ~ t5) : 3秒
マイクロ波出力E2 : 480W
最大出力 (ピーク出力) : 1500W
マイクロ波発振時間 (ON時間) : 3.8ミリ秒 / 1周期

このようにして内面に蒸着膜が形成されたPETボトルについて、ガスバリア性、密着性、有機性層厚み及び全膜厚を測定し、その結果を表1に示した。

(実施例2)

図19に示すマイクロ波電源装置を備えたプラズマ処理装置を使用し、下記条

件でマイクロ波をプラズマ処理室に導入した以外は、実施例 1 と全く同様にして PET ボトルの内面にケイ素酸化膜を形成し、実施例 1 と同様の評価を行った。その結果を表 1 に示す。

低出力領域 ($t_1 \sim t_3$) : 3 秒

誘導期間 (t_1) ; 0. 1 秒

マイクロ波出力 E_1 ; 30W

最大出力 (ピーク出力) ; 800W

マイクロ波発振時間 (ON 時間) ; 0. 3 ミリ秒 / 1 周期

移行期間 ($t_3 \sim t_4$) : 2 秒

高出力領域 ($t_4 \sim t_5$) : 3 秒

マイクロ波出力 E_2 ; 480W

最大出力 (ピーク出力) ; 1000W

マイクロ波発振時間 (ON 時間) ; 5. 5 ミリ秒 / 1 周期

(実施例 3)

公知のマイクロ波電源装置を備えたプラズマ処理装置を使用し、下記条件でマイクロ波 (GHz) をプラズマ処理室に連続して導入した以外は、実施例 1 と全く同様にして PET ボトルの内面にケイ素酸化膜を形成し、実施例 1 と同様の評価を行った。その結果を表 1 に示す。

低出力領域 ($t_1 \sim t_3$) : 2 秒

誘導期間 (t_1) ; 0. 5 秒

マイクロ波出力 E_1 ; 50W

移行期間 ($t_3 \sim t_4$) : 3 秒

高出力領域 ($t_4 \sim t_5$) : 3 秒

マイクロ波出力 E_2 ; 480W

(比較例 1)

実施例 3 で用いたプラズマ処理装置を使用し、低出力領域を設けず、高出力領域一段でマイクロ波 (2. 45 GHz) をプラズマ処理室に連続して導入した以

外は、実施例 1 と全く同様にして P E T ボトルの内面にケイ素酸化膜を形成し、実施例 1 と同様の評価を行った。その結果を表 1 に示す。

尚、マイクロ波の導入時間は、以下のように設定した。

高出力領域： 3 秒（低出力領域なし）

誘導期間： 3 秒

マイクロ波出力： 4 8 0 W

—表 1—

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
全膜厚	1 3 n m	1 8 n m	1 5 n m	1 3 n m
有機性層厚み	2. 5 n m	3 n m	2 n m	0 n m
ガスバリアー性	1 / 2 0	1 / 1 5 0	1 / 1 0	1 / 5
密着性(耐水性)	1 / 5. 2	1 / 7	1 / 4	1 / 1. 3

請求の範囲

1. プラズマCVD法により有機金属と酸化性ガスとを反応させて所定の基体表面にガス遮断性を有する金属酸化膜を形成する方法において、
低出力領域でのグロー放電によって有機金属が主体とする反応を行った後、高出力領域でのグロー放電によって有機金属と酸化性ガスとの反応を行うことを特徴とする金属酸化膜の形成方法。
2. 前記グロー放電をマイクロ波電界で行う請求の範囲1に記載の金属酸化膜の形成方法。
3. 前記低出力領域が20乃至90Wの範囲であり、前記高出力領域が100W以上の範囲である請求の範囲2に記載の金属酸化膜の形成方法。
4. 前記低出力領域から高出力領域での出力変化を連続的に行う請求の範囲3に記載の金属酸化膜の形成方法。
5. 前記低出力領域から高出力領域での出力変化を段階的に行う請求の範囲3に記載の金属酸化膜の形成方法。
6. 前記低出力領域から高出力領域での出力変化を行った後、さらに高出力領域から低出力領域への出力変化及び低出力領域から高出力領域への出力変化を繰り返し行う請求の範囲2に記載の金属酸化膜の形成方法。
7. 前記有機金属として有機ケイ素化合物を使用する請求の範囲1に記載の金属酸化膜の形成方法。
8. 前記基体としてプラスチックを使用する請求の範囲1に記載の金属酸化膜の形成方法。
9. 低出力領域でのマイクロ波グロー放電により、O、C及びSiの3元素基準でのC元素濃度が15%以上のカーボン成分に富んだ有機性層が10nm以下の厚みで基体表面側に形成される請求の範囲7に記載の金属酸化膜の形成方法。
10. 全体として100nm以下の厚みの金属酸化膜を形成する請求の範囲9に記載の形成方法。
11. 前記マイクロ波を断続発振させる請求の範囲2に記載の金属酸化膜の形成方法。

12. 前記マイクロ波の出力波形を、最大出力と発振時間とを変化させることにより変形させる請求の範囲11に記載の金属酸化膜の形成方法。

13. 低出力領域でのマイクロ波の出力波形と、高出力領域でのマイクロ波の出力波形とを異なったものとする請求の範囲11に記載の金属酸化膜の形成方法。

14. 低出力領域でのマイクロ波の出力波形は、1周期でのマイクロ波の発振時間が1.5ミリ秒以下となっている請求の範囲13に記載の金属酸化膜の形成方法。

15. 高出力領域でのマイクロ波の出力波形は、1周期でのマイクロ波の発振時間が2ミリ秒以上となっている請求の範囲13に記載の金属酸化膜の形成方法。

16. 1周期におけるマイクロ波の停止時間が2ミリ秒～30ミリ秒である請求の範囲11に記載の金属酸化膜の形成方法。

17. 電圧を印加してマイクロ波発生部を駆動するマイクロ波電源装置であって、

前記印加電圧のピーク出力を定める電圧値調整回路と、

前記印加電圧のON時間を定めるON時間調整回路と、

前記電圧値調整回路からの前記ピーク出力、及び／又は、前記ON時間調整回路からの前記ON時間にもとづいて、前記印加電圧の波形を形成する印加電圧制御回路と、

を有していることを特徴とするマイクロ波電源装置。

18. 前記印加電圧制御回路が、

前記印加電圧を高周波のパルス波形に形成するインバータ回路部と、

前記電圧値調整回路からの前記ピーク出力、及び／又は、前記ON時間調整回路からの前記ON時間にもとづいて、前記インバータ回路部を駆動するインバータ駆動回路部と、

を有している請求の範囲17に記載のマイクロ波電源装置。

19. 前記インバータ回路部が、前記印加電圧を高周波に形成するスイッチング素子を有し、

前記インバータ駆動回路部が、

前記電圧値調整回路からの前記ピーク出力、及び／又は、前記ON時間調整回路からの前記ON時間にもとづいて、前記ピーク出力及び／又は前記ON時間の調整値を示す制御信号を形成する設定可変制御部と、

前記制御信号にもとづいて、前記インバータ回路部の前記スイッチング素子を駆動するスイッチング素子駆動部と、

を有している請求の範囲18記載のマイクロ波電源装置。

20. 電圧を印加してマイクロ波発生部を駆動するマイクロ波電源装置であって、

前記印加電圧のピーク出力を定める電圧値調整回路と、

前記電圧値調整回路で定められた前記印加電圧の前記ピーク出力にもとづいて、前記印加電圧のON時間を定めるON時間調整回路と、

前記ON時間調整回路からの前記ON時間にもとづいて、前記印加電圧の波形を形成する印加電圧制御回路と、

を有していることを特徴とするマイクロ波電源装置。

21. 前記電圧値調整回路が、前記印加電圧のピーク出力を調整するトランス及び／又はスライダックを有している請求の範囲20記載のマイクロ波電源装置。

22. 前記ON時間調整回路が、前記電圧値調整回路で定められた前記印加電圧の前記ピーク出力にもとづいて、前記印加電圧のON時間を調整するON時間調整部と、該ON時間調整部からのON時間にもとづいてトリガの発生タイミングを定めるトリガ発生部とを有し、

前記印加電圧制御回路が、前記トリガの発生タイミングにもとづいて前記印加電圧を位相制御する位相制御部を有している請求の範囲20記載のマイクロ波電源装置。

23. 前記マイクロ波発生部に印加される前記印加電圧をフィードバック電圧として受けるフィードバック部を有しているとともに、

前記ON時間調整回路の前記ON時間調整部が、前記フィードバック部からの前記フィードバック電圧にもとづいて、前記ON時間を調整する請求の範囲22

記載のマイクロ波電源装置。

24. 前記ON時間調整回路が、前記印加電圧の電圧値を設定する出力設定器を有し、

前記ON時間調整部が、前記出力設定器からの前記電圧値にもとづいて、前記ON時間を調整する請求の範囲22記載のマイクロ波電源装置。

25. 前記トリガ発生部が、前記トリガを発生するパルストランスを有しているとともに、

前記ON時間調整部が、前記フィードバック部からの前記フィードバック電圧及び／又は前記出力設定器からの前記電圧値にもとづいて、前記ON時間を定めるダイオードブリッジと、前記トリガ発生部に一定値を示す電圧を与えるコンデンサとを有している請求の範囲22記載のマイクロ波電源装置。

26. 前記位相制御部が、前記トリガ信号にもとづいて前記印加電圧を位相制御するトライアックを有している請求の範囲22記載のマイクロ波電源装置。

図 1

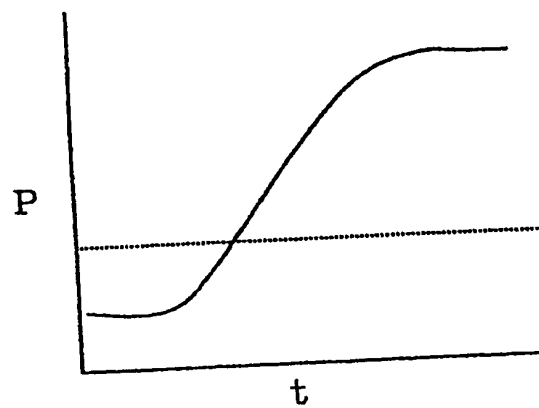


図 2

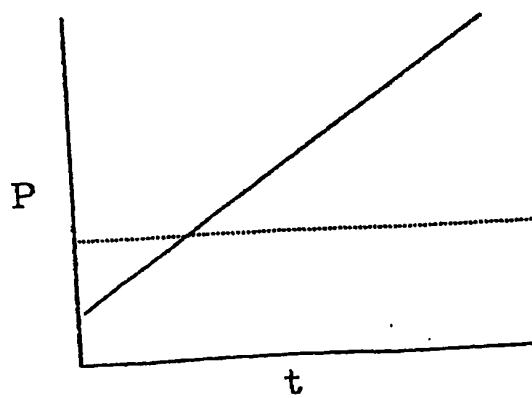


図 3

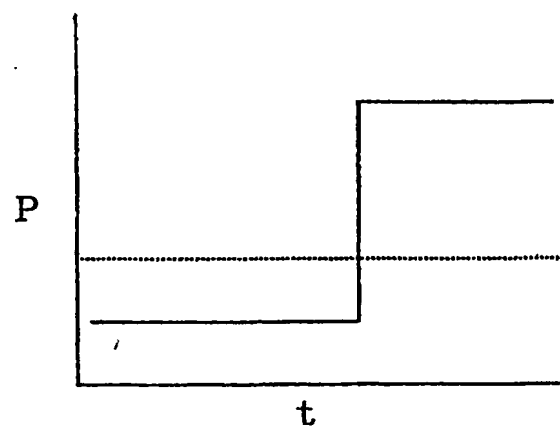


図 4

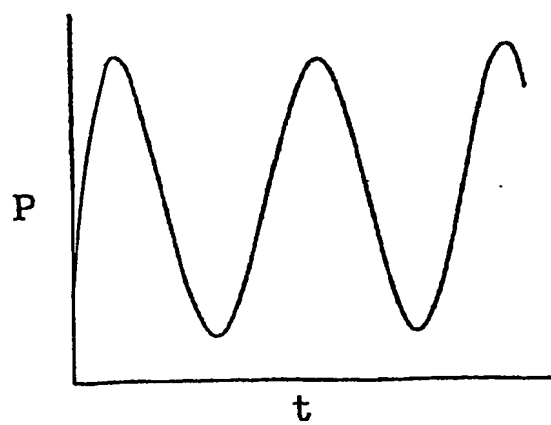


図 5

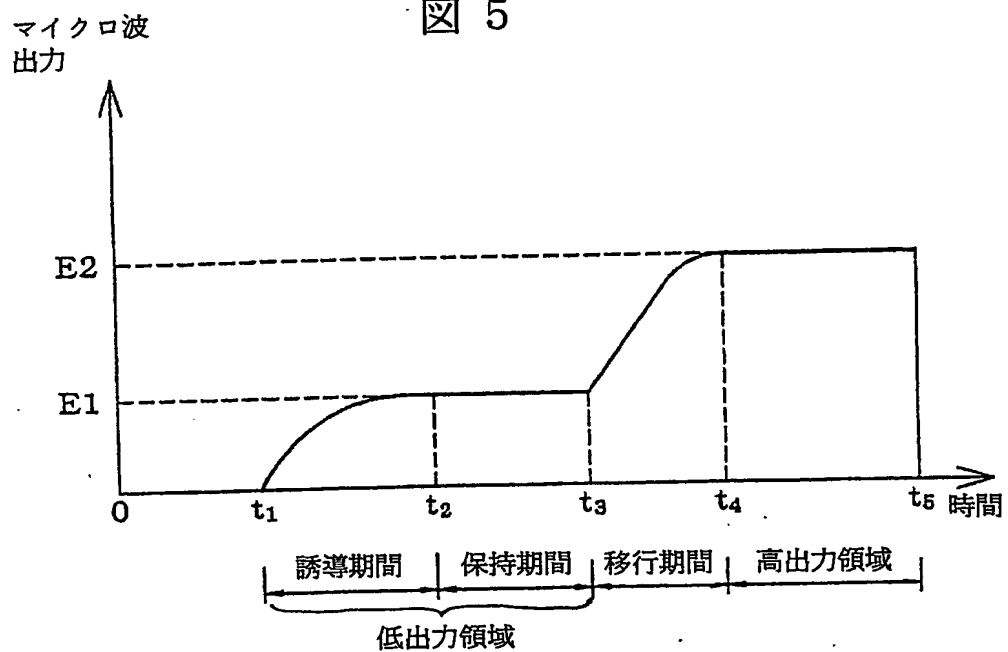


図 6

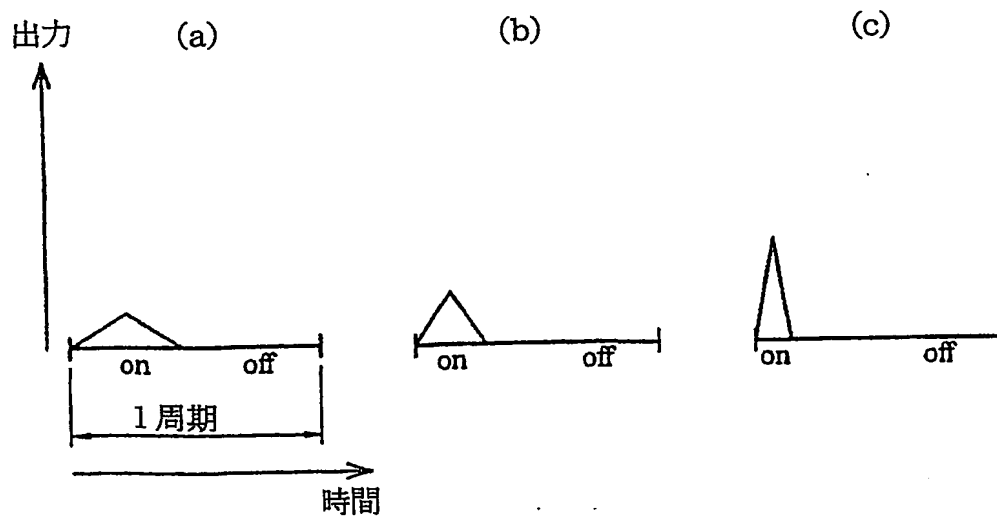
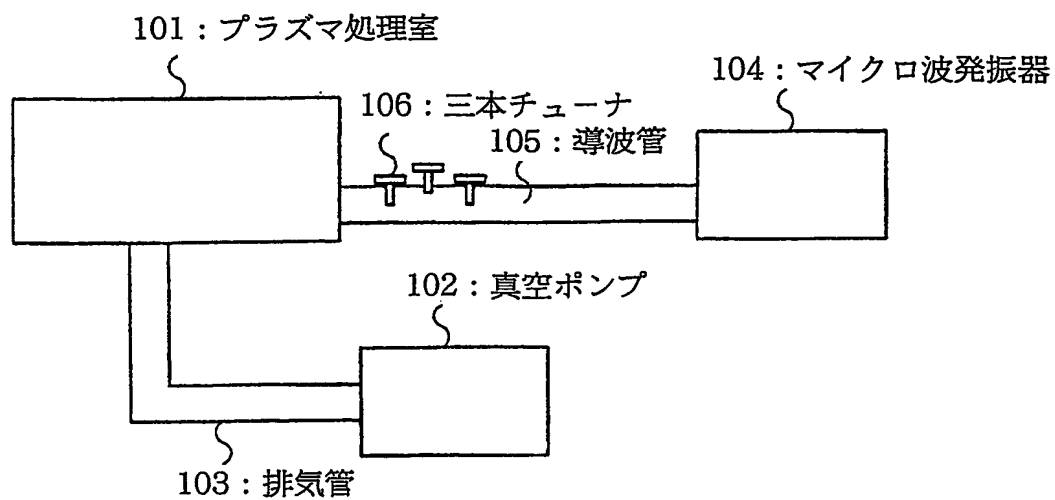


図 7



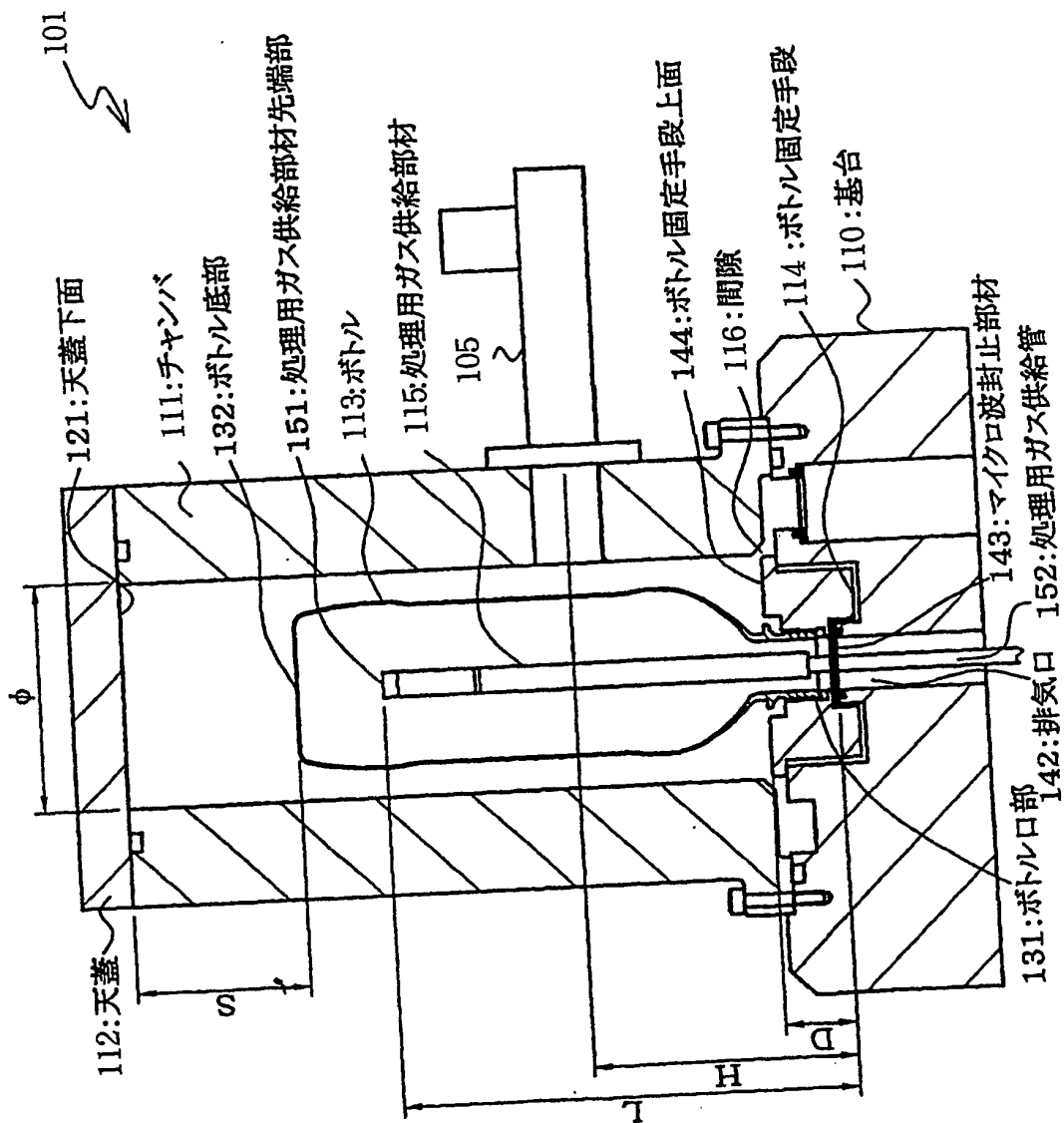
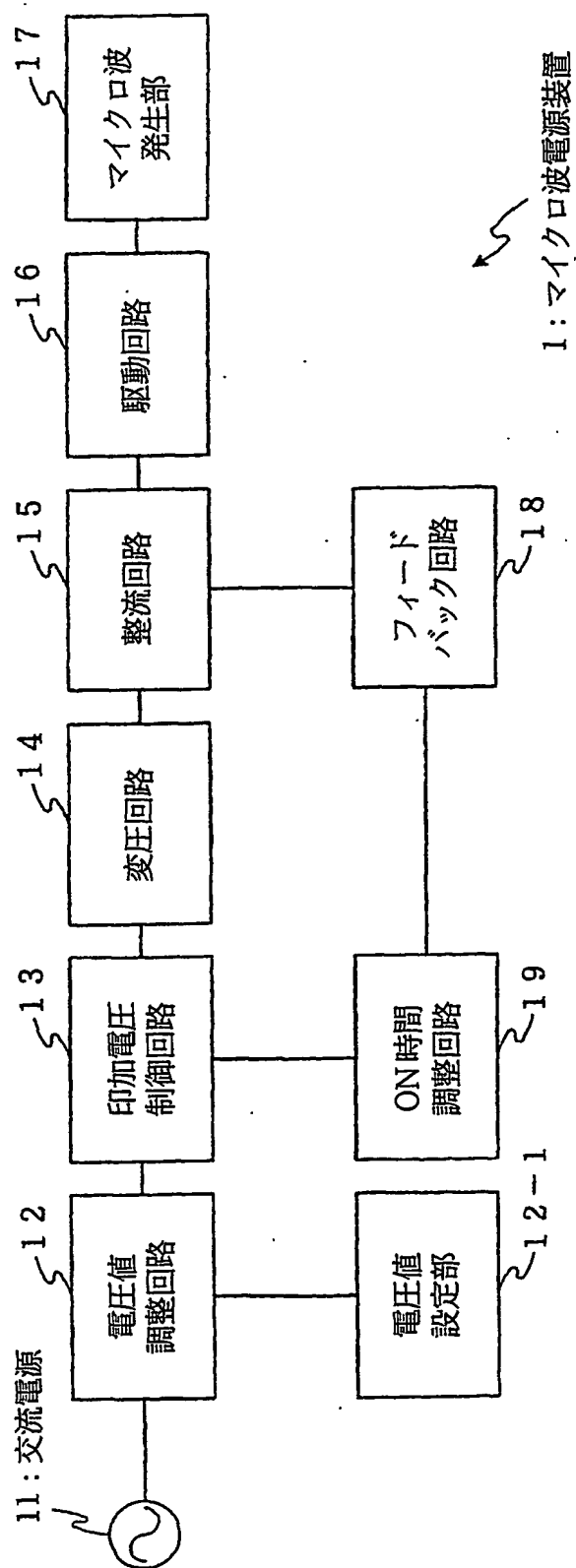


図 8

図 9



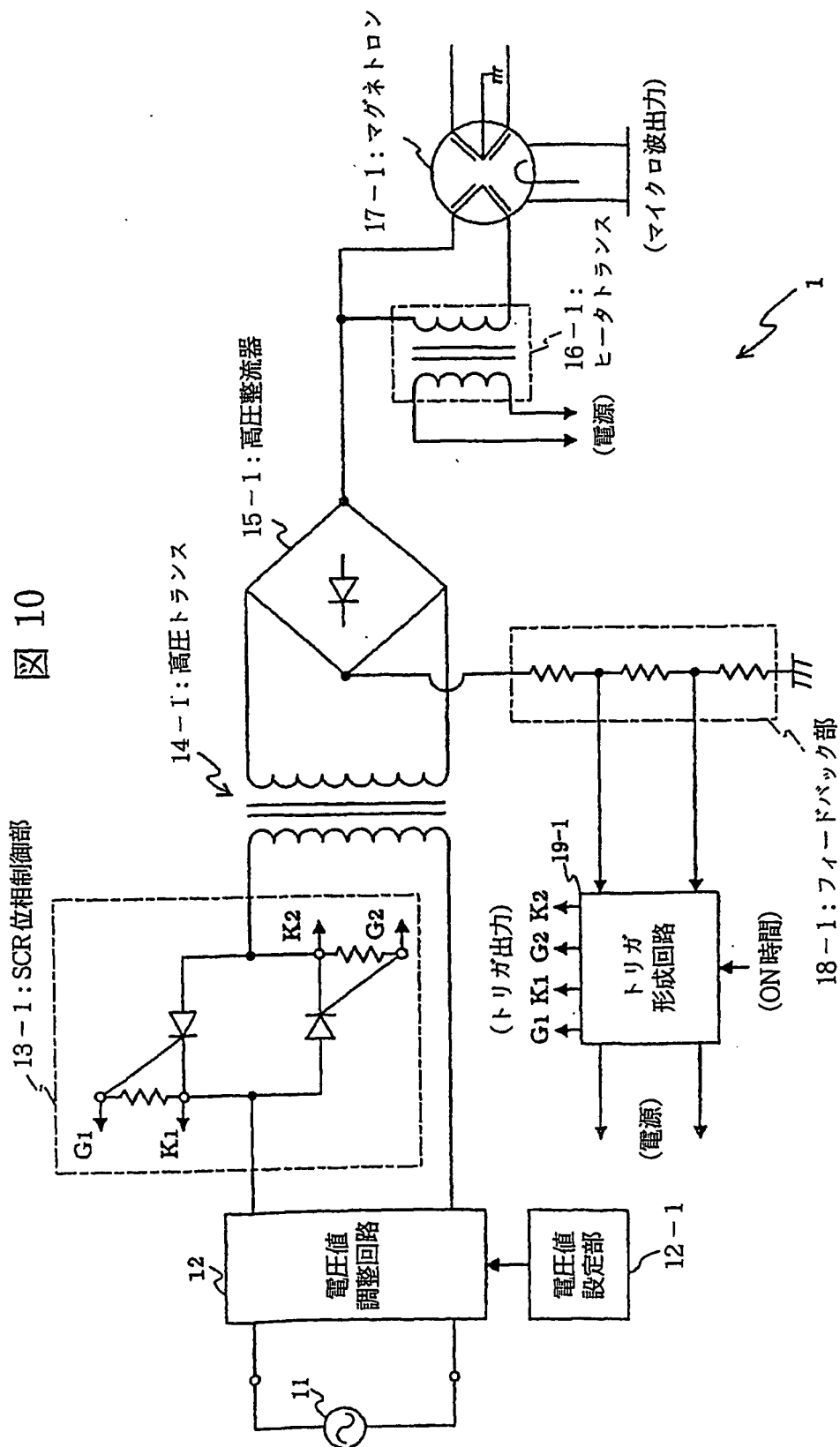


図 12

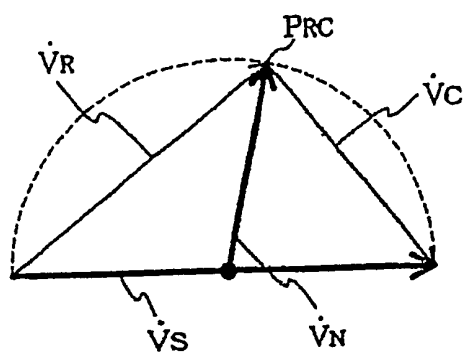


図 13

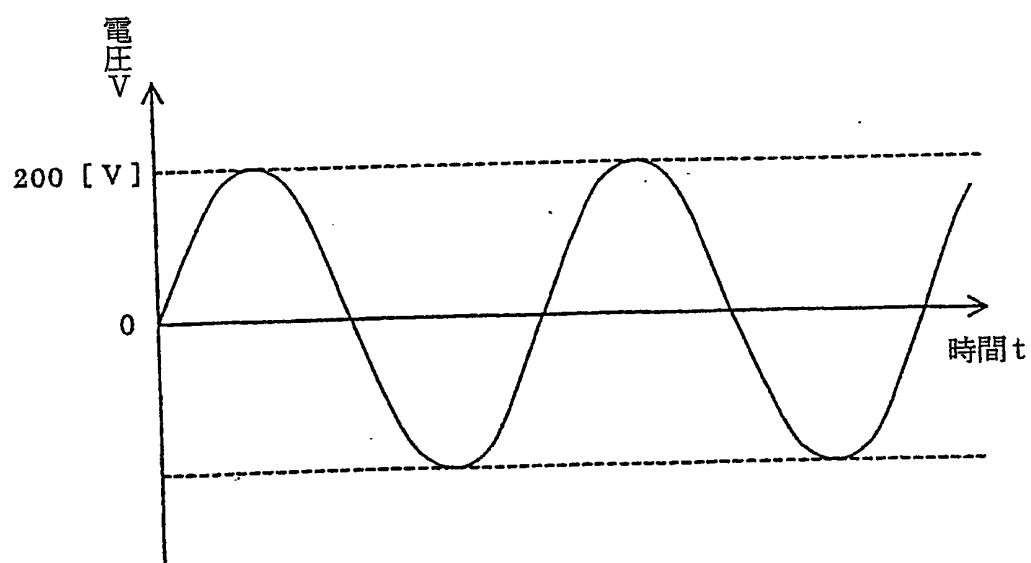


図 14

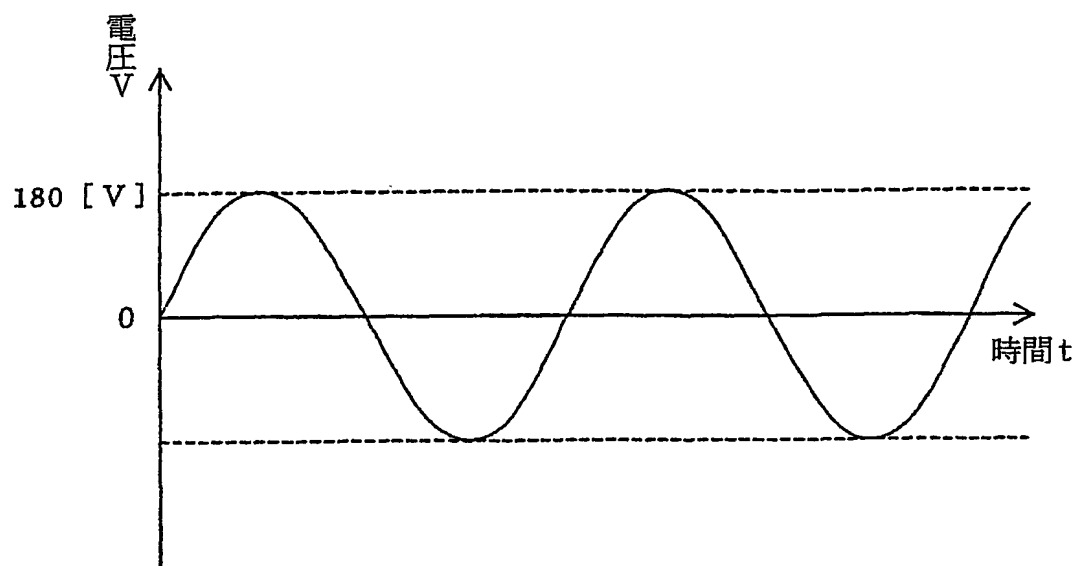


図 15

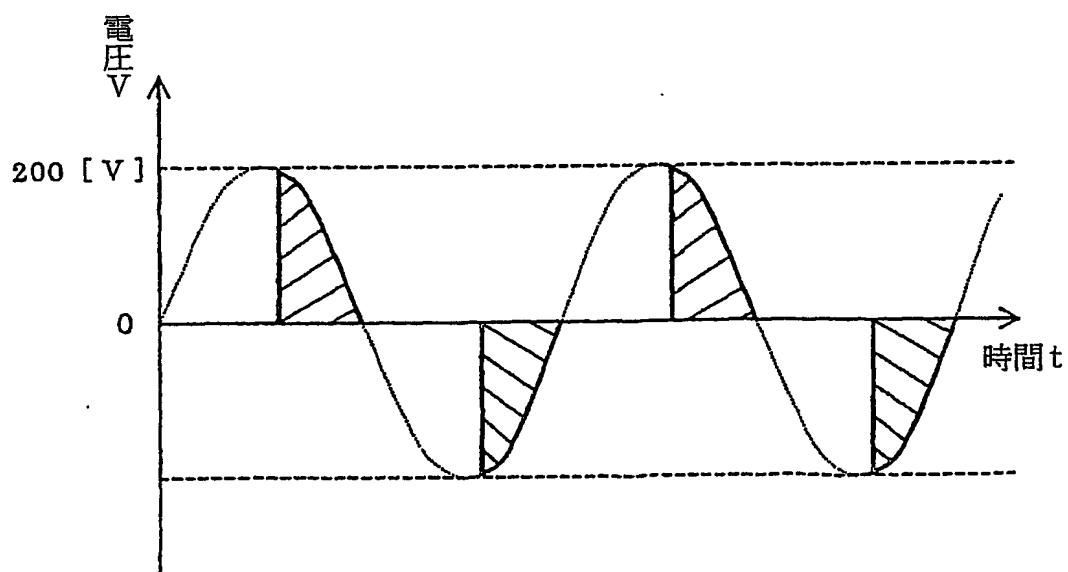


図 16

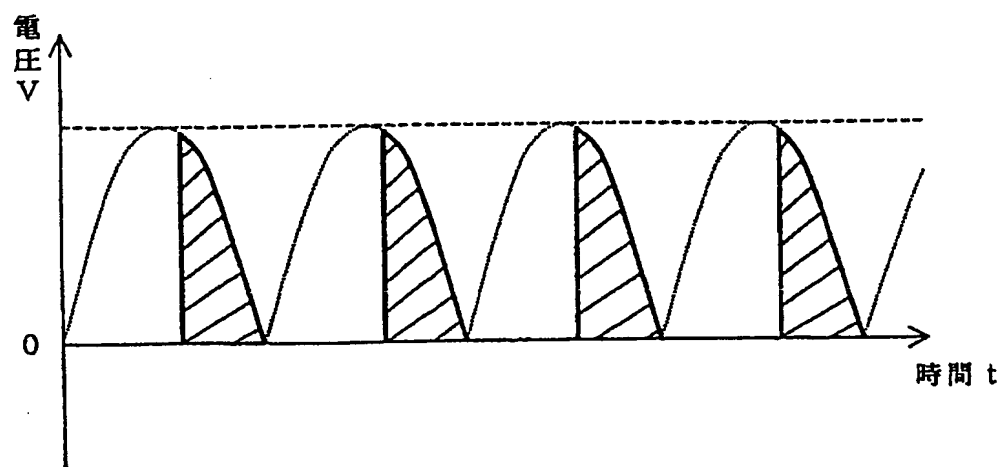
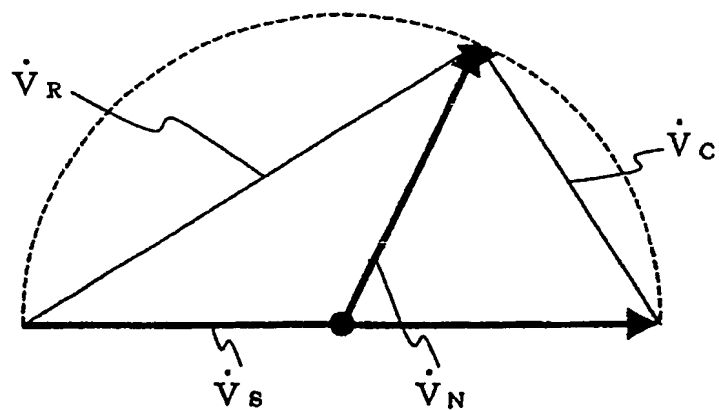


図 17

(a)



(b)

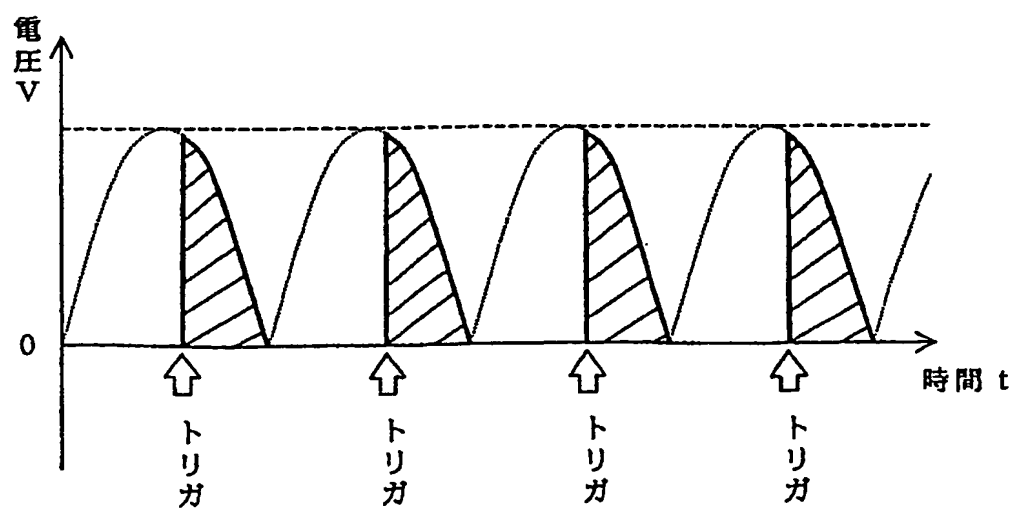
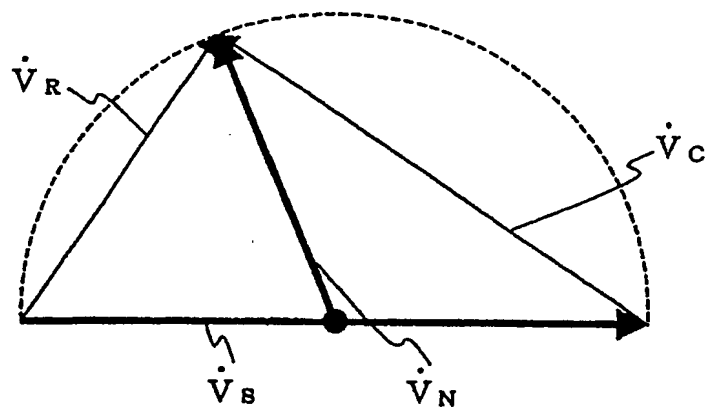


図 18

(a)



(b)

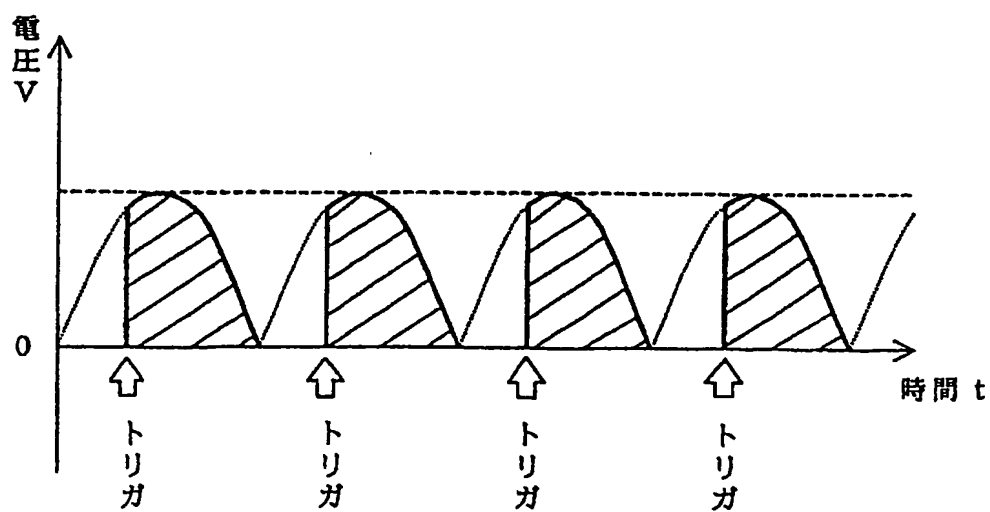


図 19

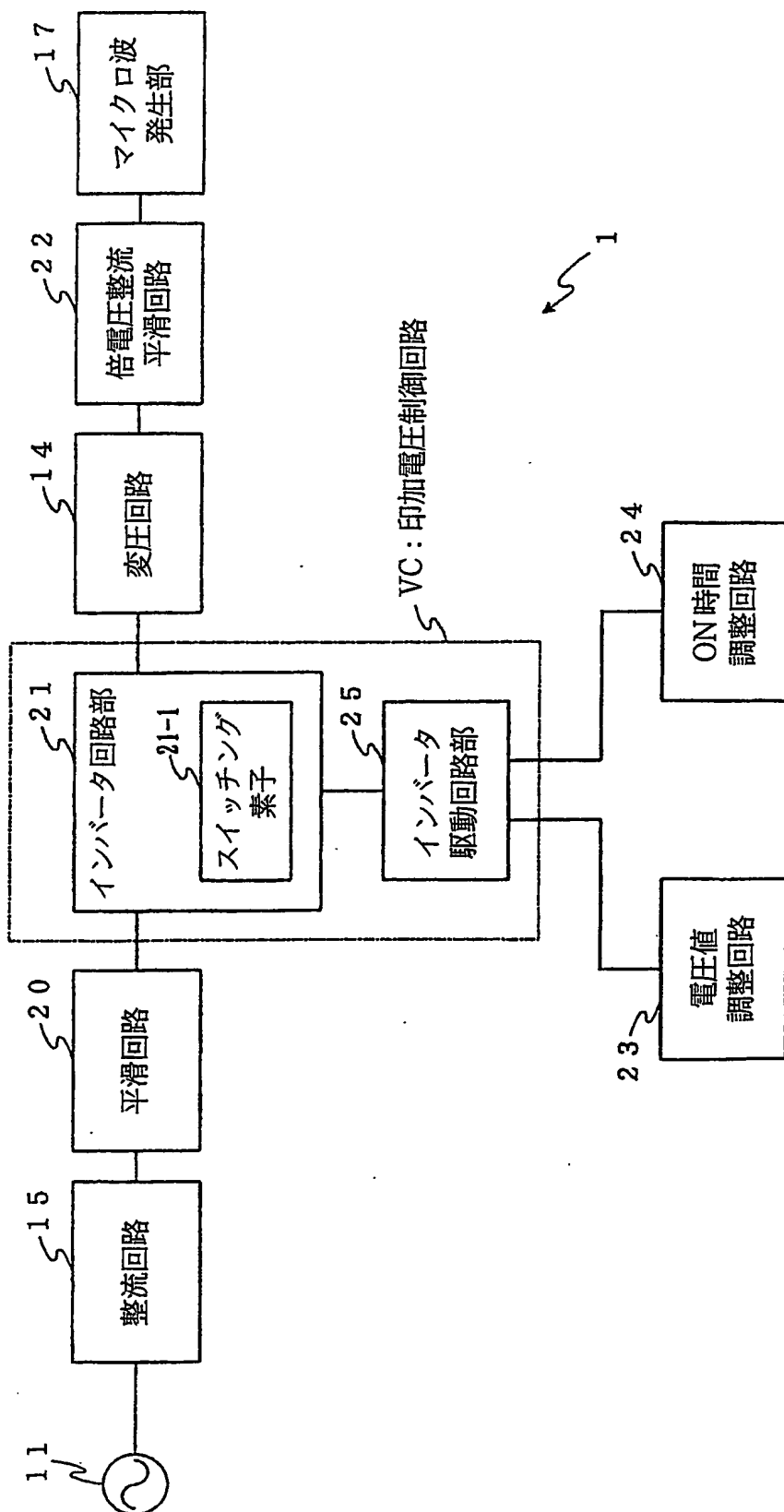
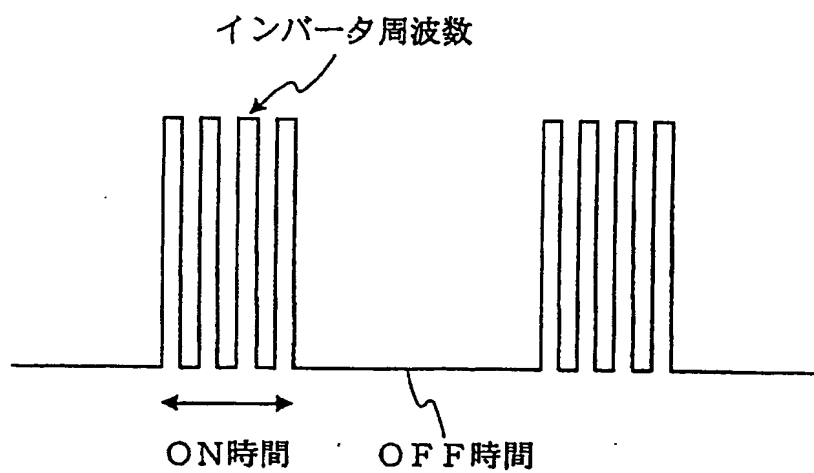


図 20



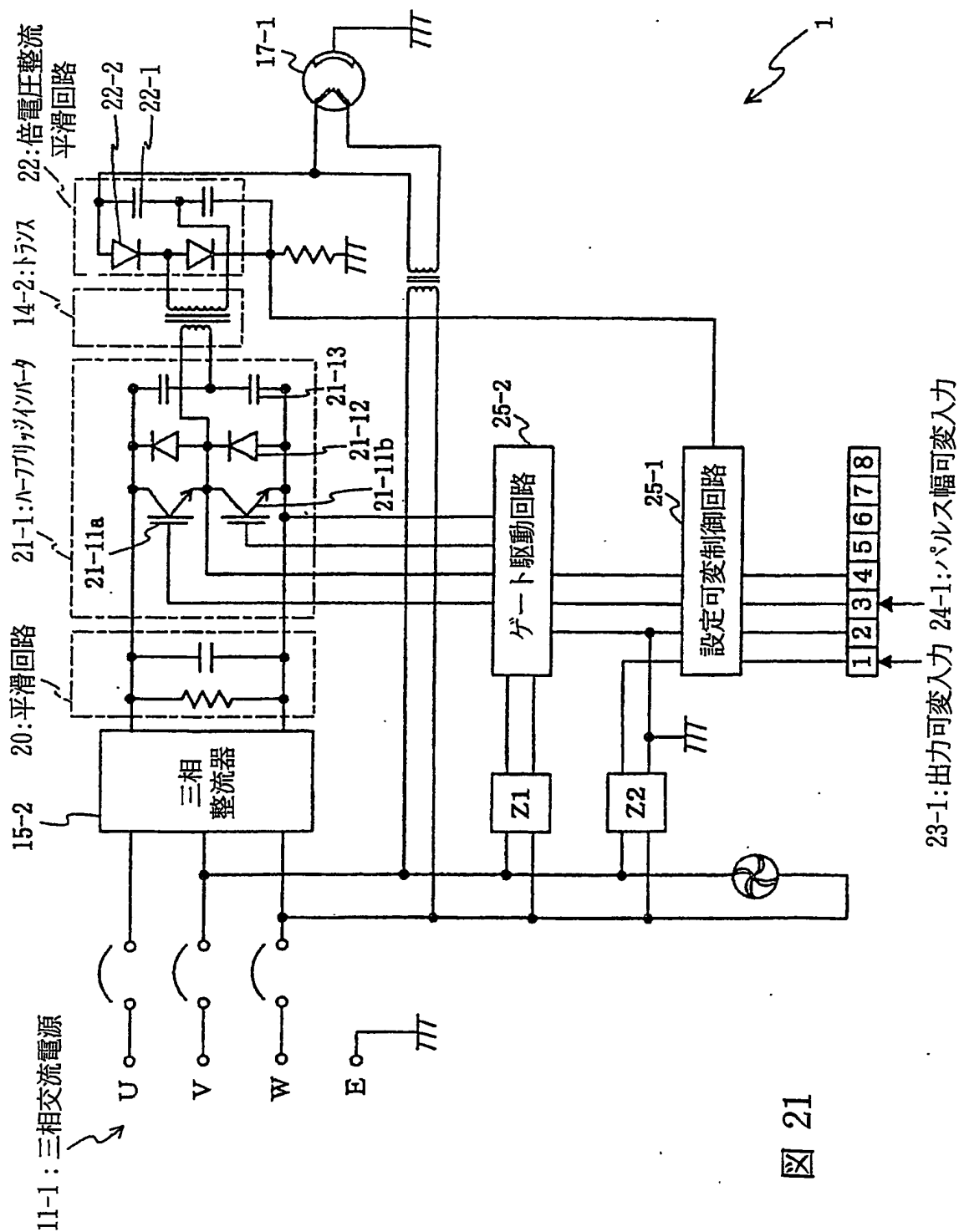


図 21

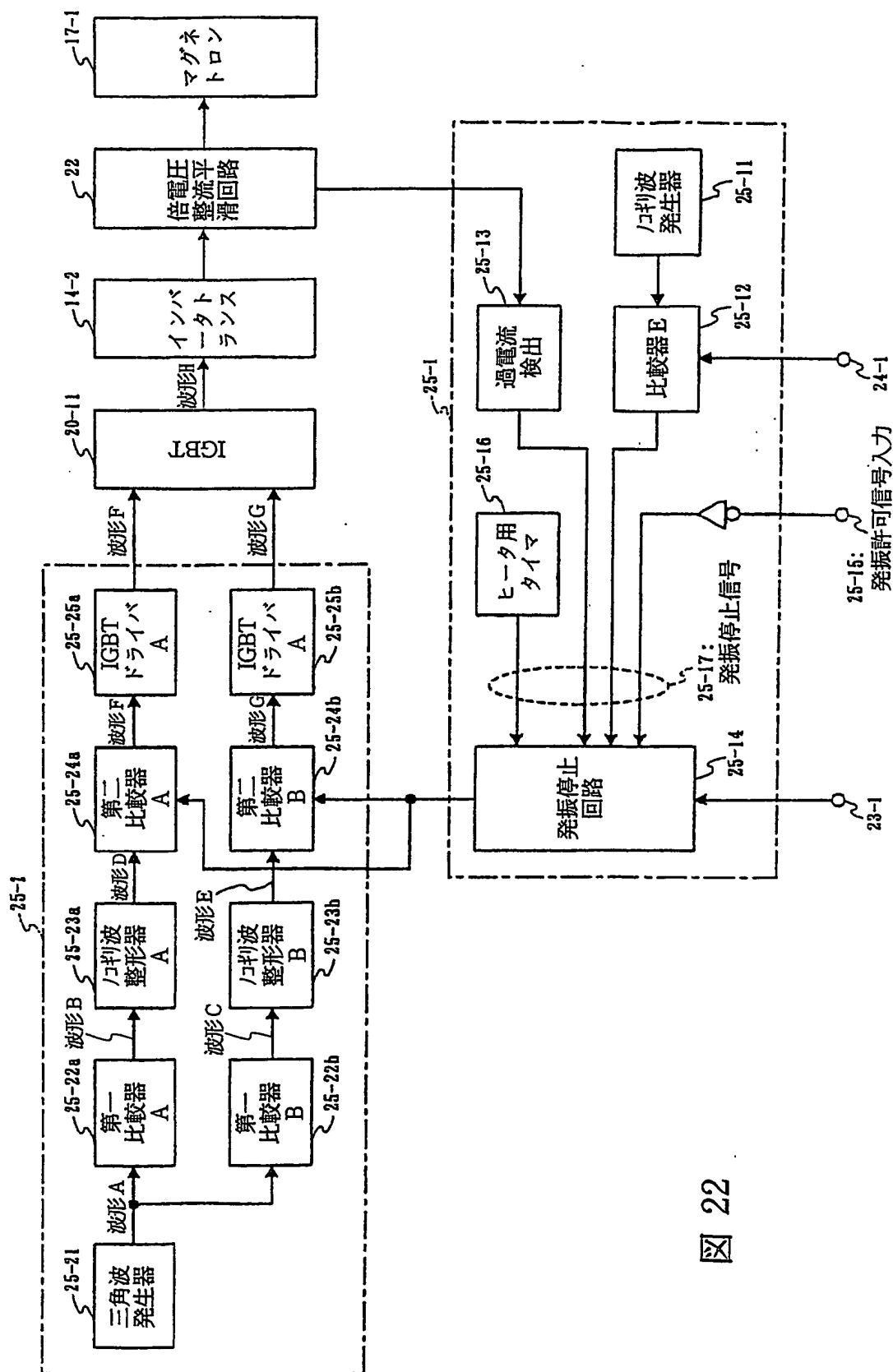


図 22

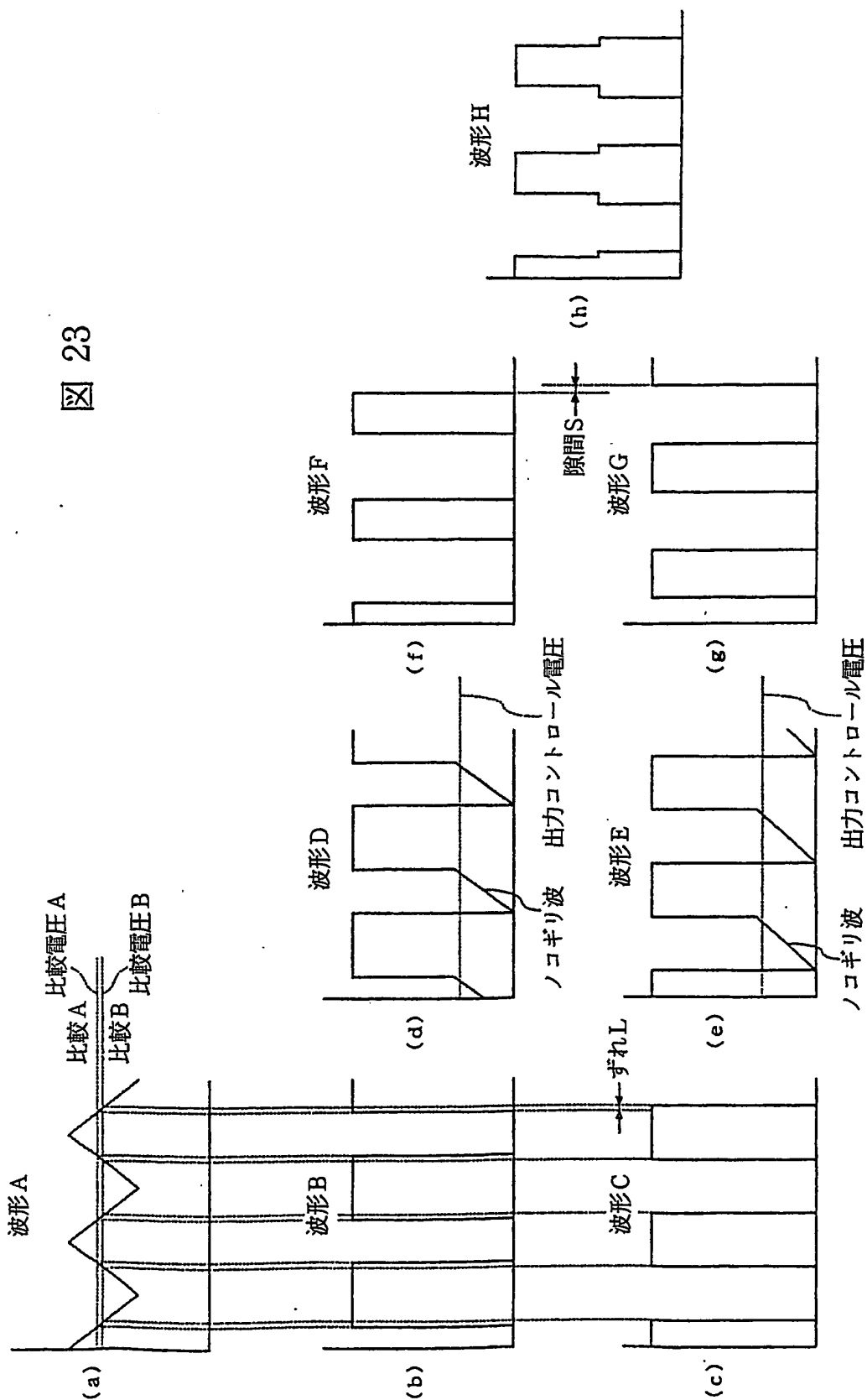


図 23

図 24

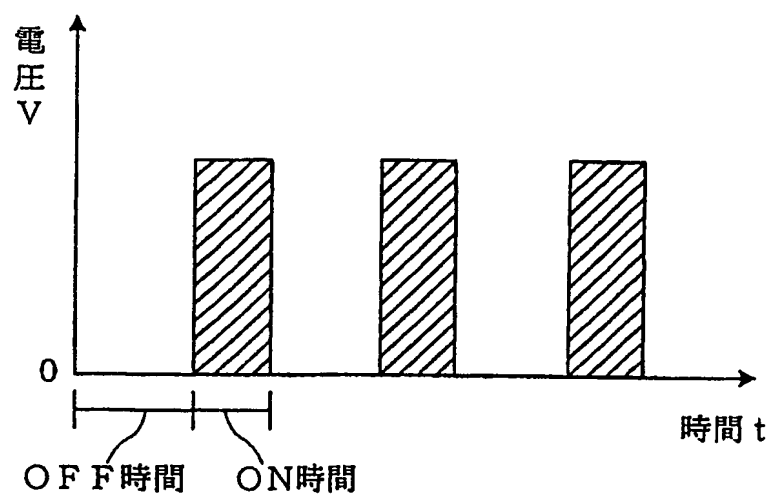
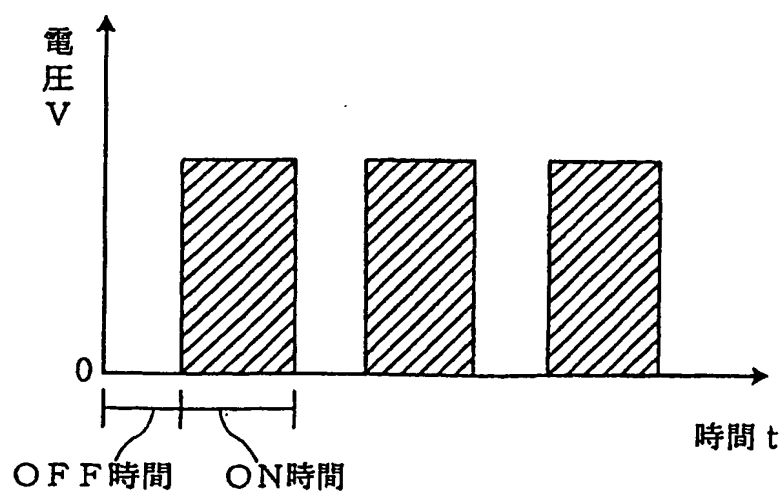


図 25



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/12946

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C23C16/40, B32B9/00, C08J7/06, H05H1/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ C23C16/00-16/56, B32B9/00, C08J7/06, H05H1/46

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-348171 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 21 December, 1999 (21.12.99), Full text (Family: none)	1-16
A	JP 8-174748 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 09 July, 1996 (09.07.96), Full text (Family: none)	1-16
P, X P, A	JP 2003-328132 A (Toyo Seikan Kaisha, Ltd.), 19 November, 2003 (19.11.03), Par. Nos. [0032], [0033], [0058] (Family: none)	1-10 11-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search 09 January, 2004 (09.01.04)	Date of mailing of the international search report 27 January, 2004 (27.01.04)
--	---

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/12946

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WO 99/04606 A2 (LAM RESEARCH CORP.), 28 January, 1999 (28.01.99), Full text & JP 2001-510938 A & EP 995343 A2 & US 6080270 A & KR 2001021787 A & TW 432445 A</p>	17-26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12946

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The "special technical features" of claims 1-16 consist of, in plasma CVD process, performing glow discharge in a low output region so as to carry out reaction wherein the main reactant is an organometal and thereafter performing glow discharge in a high output region so as to carry out reaction between the organometal and an oxidative gas, thereby enabling formation of a metal oxide film with adherence and flexibility. On the other hand, the "special technical features" of claims 17-26 consist of a microwave power source unit comprising a voltage value regulation circuit and an ON-time regulation circuit and, creating the waveform of applied voltage on the basis of these circuits, (continued to extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No. II of continuation of first sheet (1)

an applied voltage control circuit, thereby enabling changing the output waveform of microwave to desirable pattern for each processing region.

Therefore, between these inventions, there is no technical relationship involving one or more of the same or corresponding special technical features. Consequently, it cannot be recognized that these inventions are so linked as to form a single general inventive concept.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C16/40, B32B9/00, C08J7/06, H05H1/46

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C16/00-16/56, B32B9/00, C08J7/06, H05H1/46

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-348171 A (大日本印刷株式会社) 1999.12.21 全文、(ファミリーなし)	1-16
A	JP 8-174748 A (大日本印刷株式会社) 1996.07.09 全文、(ファミリーなし)	1-16
P,X P,A	JP 2003-328132 A (東洋製罐株式会社) 2003.11.19 [0032]、[0033]、[0058]、(ファミリーなし)	1-10 11-16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.01.2004

国際調査報告の発送日

27.1.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮澤 尚之

4G

9278

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 99/04606 A2 (LAM RESEARCH CORPORATION) 1999.01.28 全文、& JP 2001-510938 A, & EP 995343 A2, & US 6080270 A, & KR 2001021787 A, & TW 432445 A	17-26

第 I 欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第 1 ページの 2 の続き)

法第 8 条第 3 項 (PCT 17 条 (2) (a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であって PCT 規則 6.4(a) の第 2 文及び第 3 文の規定に従って記載されていない。

第 II 欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第 1 ページの 3 の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲 1~16 の「特別な技術的特徴」は、プラズマ CVD 法において、低出力領域のグロー放電によって有機金属が主体とする反応を行った後、高出力領域でのグロー放電によって有機金属と酸化性ガスとの反応を行うことであり、密着性や可撓性のある金属酸化膜を形成するを可能とするものである。一方、請求の範囲 17~26 の「特別な技術的特徴」は、マイクロ波電源装置において、電圧値調整回路および ON 時間調整回路と、これら回路に基づいて印加電圧の波形を形成する印加電圧制御回路を有することであり、これにより、マイクロ波の出力波形を、処理領域毎に望ましいパターンに変化できることである。

したがって、これらの発明は、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。